

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

**JPA 6-342784**  
which corresponds to  
USP 5,767,020

(11) Publication number: **06342784 A**

(43) Date of publication of application: **13.12.94**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/308**  
**H01L 21/306**

(21) Application number: **04059118**

(22) Date of filing: **14.02.92**

(30) Priority:

- 15.02.91 JP 03 42212
- 15.02.91 JP 03 42213
- 28.02.91 JP 03 55601
- 28.02.91 JP 03 55602
- 28.02.91 JP 03 55603
- 28.02.91 JP 03 55604
- 28.02.91 JP 03 55605
- 28.02.91 JP 03 55606
- 28.02.91 JP 03 55607
- 28.02.91 JP 03 55608
- 28.02.91 JP 03 55609
- 28.02.91 JP 03 55610
- 28.02.91 JP 03 55611
- 28.02.91 JP 03 55612
- 28.02.91 JP 03 55613
- 28.02.91 JP 03 55614
- 27.03.91 JP 03 85755
- 24.05.91 JP 03148160
- 24.05.91 JP 03148161
- 24.05.91 JP 03148163
- 24.05.91 JP 03148164
- 27.05.91 JP 03149297
- 27.05.91 JP 03149298
- 27.05.91 JP 03149299
- 27.05.91 JP 03149300
- 27.05.91 JP 03149301
- 27.05.91 JP 03149302
- 27.05.91 JP 03149306
- 27.05.91 JP 03149307
- 27.05.91 JP 03149308
- 27.05.91 JP 03149309
- 27.05.91 JP 03149310
- 27.05.91 JP 03149311
- 28.05.91 JP 03150980
- 28.05.91 JP 03150981
- 28.05.91 JP 03150982
- 28.05.91 JP 03150983
- 28.05.91 JP 03150984
- 28.05.91 JP 03150985
- 28.05.91 JP 03150989
- 28.05.91 JP 03150990
- 28.05.91 JP 03150991
- 28.05.91 JP 03150992
- 28.05.91 JP 03150993
- 28.05.91 JP 03150994
- 29.05.91 JP 03152248

(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **YONEHARA TAKAO**  
**SATO NOBUHIKO**  
**SAKAGUCHI KIYOBUMI**

29.05.91 JP 03152249  
29.05.91 JP 03152250  
29.05.91 JP 03152251

**(54) ETCHANT USED FOR ETCHING POROUS SILICON, ETCHING METHOD USING IT, AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR BASE USING IT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To etch a porous Si uniformly and effectively without contamination in a semiconductor process, to accurately and selectively remove a porous Si which is formed on the same substrate together with a non-porous

Si by etching, and to form an Si crystal layer excellent in crystallinity on an insulating substrate.

**CONSTITUTION:** A mixed solution of hydrofluoric acid, buffered hydrofluoric acid and/or alcohol, and hydrogen peroxide water is used as etchant to etch a porous silicon, an etching method is carried out by use of this etchant, and a semiconductor substrate is manufactured with this etchant.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6-342784

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 13 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/308		B 9272-4M		
21/306		B 9272-4M		

審査請求 未請求 請求項の数56 F D (全53頁)

(21) 出願番号	特願平4-59118	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 2 月 14 日	(72) 発明者	米原 隆夫 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-42212	(72) 発明者	佐藤 信彦 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平 3 (1991) 2 月 15 日	(72) 発明者	坂口 清文 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(74) 代理人	弁理士 山下 稔平
(31) 優先権主張番号	特願平3-42213		
(32) 優先日	平 3 (1991) 2 月 15 日		
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		
(31) 優先権主張番号	特願平3-55601		
(32) 優先日	平 3 (1991) 2 月 28 日		
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質シリコンをエッチングするためのエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング方法及び該エッチング液を用いた半導体基材の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体プロセス上の汚染の危険がなく、多孔質 S i を均一に効率よくエッチングする。非多孔質 S i と同一基体に設けられた多孔質 S i を、高精度且つ選択的にエッチング除去する。絶縁性基体上に結晶性が優れた S i 結晶層を得る。

【構成】 弗酸、バッファード弗酸又はそれにアルコール、過酸化水素水を加えた混合液をエッチング液とする、多孔質シリコンをエッチングするためのエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング方法及び該エッチング液を用いた半導体基材の作製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項2】 弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項3】 弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項4】 弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項5】 バッファード弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項6】 バッファード弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項7】 バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項8】 バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液。

【請求項9】 弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項10】 弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項11】 弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項12】 弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項13】 バッファード弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項14】 バッファード弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項15】 バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項16】 バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング方法。

【請求項17】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層を弗酸に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項18】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層を弗酸とアルコールとの混合液に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項19】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層を弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項20】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層を弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項21】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層をバッファード弗酸に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項22】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層をバッファード弗酸とアルコールとの混合液に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項23】 半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、

該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、

該多孔質シリコン層をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 30】 シリコン基体を多孔質化する工程と、

【請求項３５】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、この酸化層表面を光透過性基体に貼り合わせ、弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

6

【請求項４７】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、この酸化層表面を光透過性基体に貼り合わせ、バッファード弗酸とアルコール

との混合液に浸すことによって多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 4 8】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層上の酸化層表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせたのち、バッファード弗酸とアルコールとの混合液に浸すことによって該多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 4 9】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を光透過性基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 0】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 1】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、この酸化層表面を光透過性基体に貼り合わせ、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 2】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層上の酸化層表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせたのち、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸すことによって該多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 3】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結

晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を光透過性基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体をバッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 4】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体をバッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 5】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、この酸化層表面を光透過性基体に貼り合わせ、バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液に浸すことによって多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【請求項 5 6】 シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層上の酸化層表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせたのち、バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液に浸すことによって該多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とする半導体基材の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質シリコンのエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング方法及び該エッチング液を用いた半導体基材の作製方法に関する。本発明の半導体基材の作製方法は、誘電体分離あるいは絶縁物上の単結晶半導体層に電子デバイス、集積回路を作成する半導体基材の作製に好適に用いられる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 絶縁物上の単結晶 S i 半導体層の形成は、シリコン オン インシュレーター ( S O I ) 技術として広く知られ、通常の S i 集積回路を作製するバルク S i 基板では到達しえない数々の優位点を S O I 技術を利用したデバイスが有することから多くの研究が成されてきた。すなわち、 S O I 技術を利用することで、

① 誘電体分離が容易で高集積化が可能、

- ② 対放射線耐性に優れている、
  - ③ 浮遊容量が低減され高速化が可能、
  - ④ ウエル工程が省略できる、
  - ⑤ ラッチアップを防止できる、
  - ⑥ 薄膜化による完全空乏型電界効果トランジスタが可能、
- 等の優位点が得られる。

【0003】上記したようなデバイス特性上の多くの利点を実現するために、ここ数十年に渡り、SOI構造の形成方法について研究されてきている。この内容は、例えば、Special Issue: "Single-crystal silicon on non-single-crystal insulators": edited by G.W. Cullen. Journal of Crystal Growth. volume 63. no3. pp 429 ~590(1983) にまとめられている。

【0004】また、古くは単結晶サファイア基板上に、SiをCVD法(化学気相法)で、ヘテロエピタキシーさせて形成するSOS(シリコン オン サファイア)が知られており、最も成熟したSOI技術として一応の成功を収めたが、Si層と下地サファイア基板界面の格子不整合により大量の結晶欠陥、サファイア基板からのアルミニウムのSi層へ混入、そして何よりも基板の高価格と大面積化への遅れにより、その応用の広がりが妨げられている。比較的近年には、サファイア基板を使用せずにSOI構造を実現しようという試みが行なわれている。この試みは、次の二つに大別される:

(1) Si単結晶基板を表面酸化後に、窓を開けてSi基板を部分的に表出させ、その部分をシードとして横方向へエピタキシャル成長させ、SiO<sub>2</sub>上へSi単結晶層を形成する(この場合には、SiO<sub>2</sub>上にSi層の堆積をとまなう)。

【0005】(2) Si単結晶基板そのものを活性層として使用し、その下部にSiO<sub>2</sub>を形成する(この方法は、Si層の堆積をとまなわない)。

【0006】上記(1)を実現する手段として、CVD法により、直接、単結晶層Siを横方向エピタキシャル成長させる方法、非晶質Siを堆積して、熱処理により固相横方向エピタキシャル成長させる方法、非晶質あるいは、多結晶Si層に電子線、レーザー光等のエネルギービームを収束して照射し、熔融再結晶により単結晶層をSiO<sub>2</sub>上に成長させる方法、そして、棒状ヒーターにより帯状に熔融領域を走査する方法(Zone melting recrystallization)が知られている。これらの方法にはそれぞれ一長一短があるが、その制御性、生産性、均一性、品質に多大の問題を残しており、いまだに、工業的に実用化したものはない。たとえば、CVD法は平坦薄膜化するには、犠牲酸化が必要となり、固相成長法ではその結晶性が悪い。また、ビームアニール法では、収束ビーム走査による処理時間と、ビームの重なり具合、焦点調整などの制御性に問題がある。このうち、Zone Melting Recrystallization法がもっとも成熟しており、比

較的大規模な集積回路も試作されているが、依然として、亜粒界等の結晶欠陥は、多数残存しており、少数キャリアデバイスを作成するにいたっていない。

【0007】上記(2)の方法であるSi基板をエピタキシャル成長の種子として用いない方法としては、次の方法が挙げられる:

① V型の溝が表面に異方性エッチングされたSi単結晶基板に酸化膜を形成し、該酸化膜上に多結晶Si層をSi基板と同じ程厚く堆積した後、Si基板の裏面から研磨によって、厚い多結晶Si層上にV溝に囲まれて誘電分離されたSi単結晶領域を形成する方法である。この方法に於ては、結晶性は良好であるが、多結晶Siを数百ミクロンも厚く堆積する工程、単結晶Si基板を裏面より研磨して分離したSi活性層のみを残す工程に、制御性と生産性の点から問題がある。

【0008】② サイモックス(SOMOX: Separation by ion implanted oxygen)と称されるSi単結晶基板中に酸素のイオン注入によりSiO<sub>2</sub>層を形成する方法である。この方法はSiプロセスと整合性が良いため現在もっとも成熟した方法である。しかしながら、SiO<sub>2</sub>層形成をするためには、酸素イオンを $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上も注入する必要がある、その注入時間は長大であり、生産性は高いとはいえず、またウエハコストは高い。更に、結晶欠陥は多く残存し、工業的に見て、少数のキャリアデバイスを作製できる十分な品質に至っていない。

【0009】③多孔質Siの酸化による誘電体分離によりSOI構造を形成する方法である。この方法は、P型Si単結晶基板表面にN型Si層をプロトンイオン注入(イマイ他、J. Crystal Growth. vol 63. 547(1983))、もしくは、エピタキシャル成長とパターンニングによって島状に形成し、表面よりSi島を囲むようにHF溶液中の陽極化成法によりP型Si基板のみを多孔質化したのち、増速酸化によりN型Si島を誘電体分離する方法である。本方法では、分離されているSi領域は、デバイス工程のまえに決定されており、デバイス設計の自由度を制限する場合があるという問題点がある。

【0010】ところで、光透過性基板は、光受光素子であるコンタクトセンサー、投影型液晶画像表示装置を構成するうえにおいて重要である。そして、センサーや表示装置の画素(絵素)をより一層、高密度化、高解像度化、高精細化するには、極めて高性能な駆動素子が必要となる。その結果、光透過性基板上に設けられる素子としても優れた結晶性を有する単結晶層を用いて作成されることが必要となる。

【0011】しかしながら、ガラスに代表される光透過性基板上には一般には、その結晶構造の無秩序性を反映して、単にSi層を堆積しても、非晶質か、良くて、多結晶層しか形成できず、高性能なデバイスは作成できない。それは、基板の結晶構造が非晶質であることによ

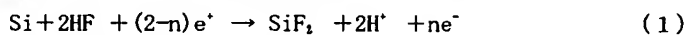


ており、単にSi層を堆積しても、良質な単結晶層は得られない。非晶質Siや、多結晶Siではその欠陥の多い結晶構造故に、要求される、あるいは今後要求されるに十分な性能を持った駆動素子を作成することが困難である。

【0012】また、Si単結晶基板を用いる上記のいずれの方法も光透過性基板上に良質な単結晶層を得るといふ目的には不適當である。

【0013】本発明の発明者の1人である米原隆夫は先に上述の課題点を解決すべく特願平2-206548号 10 において次の提案を行なった。

【0014】即ち特願平2-206548号に開示された発明は、半導体基体の形成方法において、非多孔質半導体単結晶層と多孔質半導体層とを有する基体を形成し、該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、該多孔質半導体層をエッチングにより除去する



または、

20



ここで、 $e^+$  および  $e^-$  はそれぞれ正孔と電子を表している。また、 $n$  および  $\lambda$  はそれぞれSi原子が溶解するために必要な正孔の数であり、 $n > 2$  または  $\lambda > 4$  なる条件が満たされた場合に多孔質Siが形成されるとしている。

【0021】このように、多孔質Siを作製するためには、正孔が必要であり、N型Siに比べてP型Siの方が多孔質Siに変質しやすい。しかし、N型Siも正孔 30 の注入があれば、多孔質Siに変質することが知られている(R. P. Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., vol. 42, 386(1983))。

【0022】この多孔質Si層は、単結晶Siの密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$  に比べて、HF溶液濃度を50~20%に変化させることでその密度を1.1~0.6 g/cm

$$R = 2.2 \times (A/2.33)$$

ここでAは、多孔質Siの密度である。もし  $R=1$ 、すなわち酸化後の体積膨張がない場合には、 $A=1.06$  ( $\text{g/cm}^3$ ) となり、多孔質Si層の密度を1.06に 40 すれば、体積膨張を制御することができる。

【0025】現在、多孔質Siは、すべてと言ってよい程、作製されたままの形でその後の工程(エピタキシャ

$$P = (2.33 - A) / 2.33$$

をPorosityといい、陽極化成時に、この値を30~55%に調節することによって、酸化多孔質Siを単結晶S

$$P = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_3) \quad (8)$$

または、

$$P = (m_1 - m_2) / \rho A t \quad (9)$$

$m_1$  : 陽極化成前の全重量

50  $m_2$  : 陽極化成後の全重量

ことを特徴とする半導体基体の形成方法である。

【0015】本発明は、先に提案した特願平2-206548号を更に改善するための発明である。

【0016】特願平2-206548号には多孔質Siを選択的なエッチングにより除去する工程を有する半導体基体の形成方法が示されている。

【0017】以下に、多孔質Siについて説明する。

【0018】多孔質Siは、Uhlir等によって1956年に半導体の電解研磨の研究過程において発見された (A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., vol. 35, 333(1956))。

【0019】また、ウナガミ等は陽極化成におけるSiの溶解反応を研究し、HF溶液中のSiの陽極反応には正孔が必要であり、その反応は、次のようであると報告している (T. ウナガミ, J. Electrochem. Soc., vol. 127, 476(1980))。

【0020】

(1)

(2)

(3)

の範囲に変化させることができる。この多孔質Si層は透過電子顕微鏡による観察によれば、平均約600オングストローム程度の径の孔が形成される。その密度は単結晶Siに比べると、半分以下になるにもかかわらず、単結晶性は維持されており、多孔質層の上部へ単結晶Si層をエピタキシャル成長させることも可能である。

【0023】一般にSi単結晶を酸化すると、その体積は約2.2倍に増大するが、多孔質Siの密度を制御することにより、その体積膨張を抑制することが可能となり、基板の反りと表面残留単結晶層に導入されるクラックを回避できる。単結晶Siの多孔質Siに対する酸化後の体積比Rは次のように表すことができる。

【0024】

(6)

ル成長や酸化)が行なわれており、多孔質Si自体の加工は行われていない。この理由は、多孔質Siを制御よく加工したり、取り除いたりする事が難しいためである。つまり、多孔質Siのエッチングを制御よく行った例は未だ報告されていない。

【0026】また、一般に、

(7)

iの酸化膜と同程度の質にすることができる。Porosityは、

(8)

(9)

m 3 : 多孔質 S i を除去した後の全重量

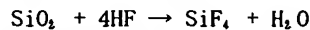
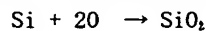
$\rho$  : 単結晶 S i の密度

A : 多孔質化した面積

t : 多孔質 S i の厚さ

で表されるが、多孔質化する領域の面積を正確に算出できない場合も多々ある。この場合は、式 ( 8 ) が有効であるが、m 3 を測定するためには、多孔質 S i をエッチングしなければならない。

【 0 0 2 7 】また、上記した多孔質 S i 上のエピタキシャル成長において、多孔質 S i はその構造的性質のため、ヘテロエピタキシャル成長の際に発生する歪みを緩和して、欠陥の発生を抑制することが可能である。しかしながら、この場合も、多孔質 S i の Porosity が非常に重要なパラメーターとなることは明らかである。したが



に示される様に、S i が硝酸で酸化され、S i O<sub>2</sub> に変質し、その S i O<sub>2</sub> をフッ酸でエッチングすることにより S i のエッチングが進む。

【 0 0 3 2 】非多孔質 S i をエッチングする方法としては、上記フッ硝酸系エッチング液の他に、エチレンジアミン系、KOH 系、ヒドラジン系、などがある。

【 0 0 3 3 】ここで、多孔質 S i の選択エッチングを行うためには、上記非多孔質 S i 用のエッチング液以外で多孔質 S i をエッチングすることのできるエッチング液を選ぶ必要がある。従来行われている多孔質 S i の選択エッチングには、上記 ( 1 ) の方法となる NaOH 水溶液をエッチング液とした方法がある。

【 0 0 3 4 】

【発明が解決しようとしている課題】上記したように、フッ硝酸系のエッチング液では、多孔質 S i がエッチングされるが、非多孔質 S i もエッチングされてしまう。

【 0 0 3 5 】一方、従来行われている NaOH 水溶液を用いた多孔質 S i の選択エッチング方法では、Na イオンがエッチング表面に吸着することは避けられない。この Na イオンは、不純物汚染の主たる原因となり、可動なうえ、界面準位を形成するなどの悪影響を与えるのみで、半導体プロセスにおいて導入されてはならない物質である。

【 0 0 3 6 】本発明の目的の 1 つは、半導体プロセス上悪影響をおよぼすことなく、非多孔質 S i をエッチングせずに、効率よく、均一に多孔質 S i を選択的に化学エッチングするエッチング液及び該エッチング液を用いたエッチング方法を提供することにある。

【 0 0 3 7 】本発明の他の目的は多孔質 S i を均一に且つ選択的にエッチングするエッチング液を半導体基材の作製方法に適用した半導体基材の作製方法を提供することにある。

【 0 0 3 8 】

【課題を解決するための手段】本発明の多孔質 S i の化

って、上記 Porosity の測定は、この場合も必要不可欠である。

【 0 0 2 8 】多孔質 S i をエッチングする方法としては、

( 1 ) NaOH 水溶液で多孔質 S i をエッチングする方法 ( G. Bonchil, R. Herino, K. Barla, and J. C. Pfister, J. Electrochem. Soc., vol. 130, no. 7, 1611 (1983) ) 。

【 0 0 2 9 】( 2 ) 非多孔質 S i をエッチングすることが可能なエッチング液で多孔質 S i をエッチングする方法。

【 0 0 3 0 】が知られている。

【 0 0 3 1 】上記 ( 2 ) の方法は、通常、フッ硝酸系のエッチング液が用いられるが、このときの S i のエッチング過程は、



学エッチング液の第 1 の態様は次のとおりのものである。

【 0 0 3 9 】即ち、弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i の化学エッチング液である。

【 0 0 4 0 】本発明のエッチング液の第 2 の態様は、次のとおりのものである。

【 0 0 4 1 】即ち、弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i の化学エッチング液である。

【 0 0 4 2 】本発明のエッチング液の第 3 の態様は次のとおりのものである。

【 0 0 4 3 】即ち、弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i の化学エッチング液である。

【 0 0 4 4 】本発明のエッチング液の第 4 の態様は、次のとおりのものである。

【 0 0 4 5 】即ち、弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i 化学エッチング液である。

【 0 0 4 6 】本発明のエッチング液の第 5 の態様は、次のとおりのものである。

【 0 0 4 7 】即ち、バッファード弗酸をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i 化学エッチング液である。

【 0 0 4 8 】本発明のエッチング液の第 6 の態様は、次のとおりのものである。

【 0 0 4 9 】即ち、バッファード弗酸とアルコールとの混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i の化学エッチング液である。

【 0 0 5 0 】本発明のエッチング液の第 7 の態様は、次のとおりのものである。

【 0 0 5 1 】即ち、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質 S i の化学エッチング液である。

【0052】本発明のエッチング液の第8の態様は、次のとおりのものである。

【0053】即ち、バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液をエッチング液とすることを特徴とする多孔質Siの化学エッチング液である。

【0054】又、本発明のエッチング方法は、上述の本発明のエッチング液を用いて、多孔質シリコンを選択エッチングするというものである。一方、本発明の半導体基材の作製方法の第1の態様は、次のとおりのものである。

【0055】即ち、半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、該多孔質シリコン層を弗酸に浸すことによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法である。

【0056】更に、本発明の半導体基材の作製方法の第2の態様は、前記本発明の半導体基材の作製方法の第1の態様におけるエッチング液としての弗酸の代わりに上述した本発明のエッチング液の第2の態様乃至第8の態様のものを使用するというものである。

【0057】本発明の半導体基材の作製方法の第3の態様は、シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を光透過性基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体を本発明のエッチング液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とするものである。

【0058】本発明の半導体基材の作製方法の第4の態様は、シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせる工程と、前記多孔質化したシリコン基体を本発明のエッチング液に浸すことによって多孔質シリコンを化学エッチング除去する多孔質シリコンの選択エッチング工程と、を有することを特徴とするものである。

【0059】本発明の半導体基材の作製方法の第5の態様は、シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、この酸化層表面を光透過性基体に貼り合わせ、本発明のエッチング液に浸すことによって多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とするものである。

【0060】本発明の半導体基材の作製方法の第6の態様は、シリコン基体を多孔質化する工程と、該多孔質化したシリコン基体上に非多孔質シリコン単結晶層を形成

する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層の表面に酸化層を形成する工程と、該非多孔質シリコン単結晶層上の酸化層表面を、表面に絶縁物を有するもう一方のシリコン基体に貼り合わせたのち、本発明のエッチング液に浸すことによって該多孔質化したシリコン基体を化学エッチングにより除去する工程と、を有することを特徴とするものである。

【0061】

【作用】本発明の多孔質Siのエッチング液は、半導体プロセス上の汚染の危険がなく、多孔質Siを均一に効率よくエッチングするものである。

【0062】又、本発明のエッチング方法は、通常の半導体プロセスに適用でき、かつ、非多孔質Siをエッチングしない化学エッチング液を使用し、非多孔質Siと同一基体に設けられた多孔質Siを、高精度に、且つ選択的にエッチング除去するものである。

【0063】更に、本発明の半導体基材の作製方法は、ガラスに代表される光透過性絶縁物基体をはじめとする絶縁性基体上に結晶性が単結晶ウエハー並に優れたSi結晶層を得るうえで、生産性、均一性、制御性、経済性の面において卓越した方法を提供するものである。

【0064】更に、本発明の半導体基材の作製方法は、従来のSOIデバイスの利点を実現し、種々の分野に応用可能な半導体基材の作製方法を提供するものである。

【0065】また、本発明の半導体基材の作製方法は、SOI構造の大規模集積回路を作製する際に使用される高価なSOSや、SIMOXの代替足り得る半導体基材の作製方法を提供するものである。

【0066】加えて、本発明の半導体基材の作製方法は、元々良質な単結晶Si基板を出発材料として、単結晶層を表面にのみに残して下部のSi基板を化学的に除去して絶縁物上に移設させるものであり、多数処理を短時間に行うことが可能となり、その生産性と経済性にも優れる。

【0067】更に、本発明の半導体基材の作製方法は、多孔質Siのエッチングにおいて、半導体プロセス上悪影響を及ぼさない化学エッチング液を用いることを可能とし、且つ多孔質Siと非多孔質Siとのエッチングの選択比が5桁以上もあり、制御性、生産性に極めて優れた半導体基材の作製方法を提供するものである。

①. 以下、本発明のエッチング液について図面を用いて詳しく説明する。

【0068】①- (1) まず、弗酸を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図15を用いて説明する。

【0069】図15に、弗酸に浸潤したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成した。その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Si

に限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0070】印加電圧： 2.6 (V)  
電流密度： 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1  
時間： 2.4 (時間)  
多孔質Siの厚み： 300 (μm)  
Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸(白丸)と20%弗酸(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ49%溶液では40分ほどで90μm、20%溶液では72μmエッチングされる。更に、80分経過させると49%溶液で205μmも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、20%溶液では、164μmエッチングされる。

【0071】なお、エッチング速度は溶液濃度及び温度に依存する。溶液濃度、温度の条件は実用上差し支えない範囲で設定される。本願では一例として、溶液濃度として49%弗酸、20%弗酸の場合を取り上げ、温度として室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に

限定されるものではない。好ましくは、弗酸濃度は5%~95%、温度は通常用いられる温度で行われる。

【0072】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0073】次に、図7を用いて多孔質Si及び非多孔質Siの弗酸によるエッチング特性について説明し、その後、非多孔質Si基板の一方の面側がすべて多孔質Siとなっている基体をエッチングする例を図1(A)及び図1(B)を用いて説明する。

【0074】図7は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれ弗酸に浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示したグラフである。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は、上述のものと同じである。

【0075】陽極化成によって形成する多孔質Siの出发材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0076】上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸(白丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ49%溶液では40分ほどで90μm、更に、80分経過させると49%溶液で205μmも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。なお、エッチング速度は溶液濃度及び温度に依存する。溶液濃度及び温度の条件は実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、49%弗酸、室温の場合について取り上げたが、本発明はかかる条件に

限定されるものではない。好ましくは、弗酸濃度は5%~95%、温度は通常用いられる温度で行われる。

【0077】また、500μm厚の非多孔質Siを室温において49%弗酸(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは、120分経過した後にも、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0078】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0079】図1(A)に示すように、単結晶Si基板22の片面をすべて陽極化成により多孔質Si21に変質させる。その後、この(多孔質Si/単結晶Si)構造の基板を弗酸に浸すと、図1(B)に示すように、多孔質Siだけが除去されて、単結晶Si基板22のみがエッチングされずに保持され、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siを選択エッチングすることができる。

【0080】次に、基板の一方の面側に多孔質Siと単結晶Siが設けられている例を説明する。

【0081】図2(A)に示すように、単結晶Si基板32の片面の一部を陽極化成により多孔質Si31に変質させた。キャリア濃度の高低によって、陽極化成に必要な電流電圧が上下するので、単結晶Si表面層のキャリア濃度をプロトンや不純物のイオン注入によって、部分的に変化させることによって、部分的に多孔質Siを設けることができる。その後、(多孔質Si/単結晶Si)構造の基板を弗酸に浸すと、図2(B)に示すように、多孔質Siだけが除去されて、単結晶Si基板32のみがエッチングされずに保持され、多孔質Siの選択エッチングを行うことができた。

【0082】次に、基板の一方の面側に、層状に多孔質Si/単結晶Siが設けられている例を説明する。

【0083】図3(A)に示すように、単結晶Si基板42上に、堆積によって、多結晶Si層41を設ける。陽極化成法によって、多結晶Siの表面層を、多孔質Si層43に変質させた(図3(B))。その後、(多孔質Si/多結晶Si/単結晶Si)構造の基板を弗酸に浸すと、図3(C)に示すように、多孔質Siだけが除去されて、単結晶Si基板42、および多結晶Si層41がエッチングされずに保持され、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siを選択エッチングすることができた。

【0084】以下、基板の一方の面側の多結晶Si層の表面の一部に多孔質Siが設けられている例を説明する。

【0085】図4(A)に示すように、単結晶Si基板52上に、堆積によって、多結晶Si層51を設ける。陽極化成法によって、多結晶Siの表面層の一部を、多

孔質 Si 層 53 に変質させた (図 4 (A))。その後、(多孔質 Si / 多結晶 / 単結晶 Si) 構造の基板を弗酸に浸すと、図 4 (C) に示すように、多孔質 Si だけが除去されて、単結晶 Si 基板 52、および多結晶 Si 層 51 がエッチングされずに保持され、多孔質 Si を選択エッチングすることができた。

【0086】①- (2) 弗酸とアルコールとの混合液を多孔質 Si に対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図 16 を用いて説明する。

【0087】図 16 に、弗酸とエチルアルコールとの混合液に攪拌することなく浸潤したときにエッチングされる多孔質 Si の厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質 Si は単結晶 Si を陽極化成することによって作成し、その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質 Si の出発材料は、単結晶 Si に限定されるものではなく、他の結晶構造の Si も可能である。

【0088】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA · cm<sup>-2</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1

時間： 2.4 (時間)

多孔質 Si の厚み： 300 (μm)

Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質 Si を室温において 49% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) (白丸) と 20% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) (黒丸) に攪はんすることなく、浸潤した。のちに、該多孔質 Si の厚みの減少を測定した。多孔質 Si は急速にエッチングされ 49% 溶液とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) では 40 分ほどで 85 μm、20% 溶液とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) では 68 μm エッチングされる。更に、80 分経過させると 49% 溶液とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) で 195 μm も、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、20% 溶液とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) では、156 μm エッチングされる。

【0089】なお、エッチング速度は弗酸の溶液濃度及び温度に依存する。アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質 Si をエッチングすることができる。

【0090】溶液濃度、温度の条件は、エッチング速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲及び上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。本願では一例として、溶液濃度として 49% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1)、20% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) の場合を取り上げ、温度として室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に限定されるものではない。

【0091】HF 濃度は、エッチング液に対して、好ま

しくは 1~95%、より好ましくは 5~90%、さらに好ましくは 5~80% の範囲で設定される。アルコール濃度は、エッチング液に対して、好ましくは 80% 以下、より好ましくは 60% 以下、さらに好ましくは 40% 以下で、且つ上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましくは 0~100℃、より好ましくは 5~80℃、さらに好ましくは 5~60℃ の範囲で設定される。

【0092】本発明に用いられるアルコールはエチルアルコールのほか、イソプロピルアルコールなど製造工程等に実用上差し支えないアルコールで、且つ上記アルコール添加効果を奏するアルコールを用いることができる。

【0093】エッチング後の多孔質 Si を水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0094】次に、図 8 を用いて多孔質 Si 及び非多孔質 Si に対する、弗酸とエチルアルコールとの混合液によるエッチング特性について説明する。

【0095】図 8 は、多孔質 Si と単結晶 Si とをそれぞれ弗酸とエチルアルコールとの混合液に攪拌することなしに浸潤したときにエッチングされる多孔質 Si と単結晶 Si の厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質 Si は単結晶 Si を陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質 Si の出発材料は、単結晶 Si に限定されるものではなく、他の結晶構造の Si でも可能である。

【0096】上記条件により作成した多孔質 Si を室温において 49% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) (白丸) に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該多孔質 Si の厚みの減少を測定した。多孔質 Si は急速にエッチングされ 40 分ほどで 85 μm、更に、80 分経過させると 195 μm も高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。

【0097】なお、エッチング速度は弗酸の溶液濃度及び温度に依存する。アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質 Si をエッチングすることができる。

【0098】また、500 μm 厚の非多孔質 Si を室温において 49% 弗酸とエチルアルコールとの混合液 (10 : 1) (黒丸) に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該非多孔質 Si の厚みの減少を測定した。非多孔質 Si は、120 分経過した後にも、100 オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0099】エッチング後の多孔質 Si と非多孔質 Si を水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したと

ころ何等不純物は検出されなかった。

【0100】そして、弗酸とアルコールの混合液を多孔質Siのエッチャントとして使用した場合であっても、上述の(1)において、図1(A)～図1(B)、図2(A)～図2(B)、図3(A)～図3(C)及び図4(A)～図4(C)を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0101】①-(3) 弗酸と過酸化水素水との混合液を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図17を用いて説明する。

【0102】図17に、弗酸と過酸化水素水との混合液に浸潤し攪拌したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成した。その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0103】印加電圧： 2.6 (V)  
電流密度： 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH = 1:1:1  
時間： 2.4 (時間)  
多孔質Siの厚み： 300 (μm)  
Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)(白丸)と49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:1)(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ、1:5溶液では40分ほどで112μm、1:1溶液では135μmエッチングされる。更に、80分経過させると1:5溶液で256μmも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、1:1溶液では、307μmエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0104】なお、エッチング速度は、弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。

【0105】溶液濃度及び温度の条件は、弗酸及び上記過酸化水素水の効果を奏し、エッチング速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、49%弗酸と過酸化水素水との混合液

(1:5)、49%弗酸と過酸化水素水との混合液

(1:1)の場合を取り上げ、温度として室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に限定されるものではない。

【0106】HF濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは5～80%の範囲で設定される。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは10～80%で、且つ上記過酸化水素水の効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましく0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは5～60℃の範囲で設定される。

10 【0107】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0108】次に、図9を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対する、弗酸と過酸化水素水との混合液によるエッチング特性について説明する。

【0109】図9は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれ弗酸と過酸化水素水との混合液に浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0110】上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)(白丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ40分ほどで112μm、更に、80分経過させると256μmも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0111】なお、エッチング速度は弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。

40 【0112】また、500μm厚の非多孔質Siを室温において49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは、120分経過した後にも、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0113】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

50 【0114】そして、弗酸と過酸化水素水の混合液を多



孔質Siのエッチャントとしての使用した場合であっても、上述の(1)において、図1(A)～図1(B)、図2(A)～図2(B)、図3(A)～図3(C)及び図4(A)～図4(C)を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0115】①-(4) 弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図18を用いて説明する。

【0116】図18に、弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液に攪拌することなく浸潤したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成した。その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0117】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:1

時間： 2.4 (時間)

多孔質Siの厚み： 300 (μm)

Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)(白丸)と、49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:2:10)(黒丸)に攪はんすることなく浸潤した。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ10:6:50溶液では40分ほどで107μm、10:2:10溶液では128μmエッチングされる。更に、80分経過させると10:6:50溶液で244μmも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、10:2:10溶液では、292μmエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0118】なお、エッチング速度は弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。またアルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質Siをエッチングすることができる。

【0119】溶液濃度及び温度の条件は、弗酸及び上記過酸化水素水と上記アルコールの効果を奏し、エッチン

グ速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)、49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:2:10)、室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に限定されるものではない。

【0120】HF濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1~95%、より好ましくは5~90%、さらに好ましくは5~80%の範囲で設定される。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1~95%、より好ましくは5~90%、さらに好ましくは10~80%で、且つ上記過酸化水素水の効果を奏する範囲で設定される。アルコール濃度は、エッチング液に対して、好ましくは80%以下、より好ましくは60%以下、さらに好ましくは40%以下で、且つ上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましくは0~100℃、より好ましくは5~80℃、さらに好ましくは5~60℃の範囲で設定される。

【0121】本発明に用いられるアルコールはエチルアルコールのほか、イソプロピルアルコールなど製造工程等に実用上差し支えないアルコールで、且つ上記アルコール添加効果を奏するアルコールを用いることができる。

【0122】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0123】本エッチング液の場合、アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から攪拌することなく、除去できる為、微小な凹部の底部を極めて平坦で、かつ均一なものとして形成することができる。

【0124】次に図10を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対する、弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液によるエッチング特性について説明する。

【0125】図10が、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれ弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水の混合液に攪拌することなしに浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0126】上記条件により作成した多孔質Siを室温において49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)(白丸)に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ40分ほどで107μm、更に、80分経過させると244μmも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。過

酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0127】なお、エッチング速度は弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。またアルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質Siをエッチングすることができる。

【0128】また、500 $\mu$ m厚の非多孔質Siを室温において49%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水の混合液(10:6:50)(黒丸)に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは、120分経過した後も、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0129】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0130】そして、弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液を多孔質Siのエッチャントとして使用した場合であっても、上述の(1)において、図1(A)～図1(B)、図2(A)～図2(B)、図3(A)～図3(C)及び図4(A)～図4(C)を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0131】①-(5) バッファード弗酸を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図19を用いて説明する。

【0132】バッファード弗酸としては、例えばフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)36.2%、フッ化水素(HF)4.5%の水溶液が用いられる。

【0133】図19に、バッファード弗酸に浸潤し攪拌したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成にすることによって作成し、その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0134】印加電圧： 2.6 (V)  
電流密度： 30 (mA $\cdot$ cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH = 1:1:1  
時間： 2.4 (時間)  
多孔質Siの厚み： 300 ( $\mu$ m)  
Porosity： 56 (%)  
上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバ

ファード弗酸(白丸)と20%希釈バッファード弗酸(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされバッファード弗酸では40分ほどで70 $\mu$ m、20%希釈溶液では56 $\mu$ mエッチングされる。更に、120分経過させるとバッファード弗酸で118 $\mu$ mも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、20%希釈溶液では、94 $\mu$ mエッチングされる。

【0135】なお、エッチング速度は溶液濃度及び温度に依存する。溶液濃度及び温度の条件は実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)36.2%、フッ化水素(HF)4.5%の水溶液のバッファード弗酸、20%希釈バッファード弗酸の場合を取り上げ、温度として室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に限定されるものではない。

【0136】バッファード弗酸中のHF濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは1～85%、さらに好ましくは1～70%の範囲で設定され、バッファード弗酸中のNH<sub>4</sub>F濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは5～80%の範囲で設定される。温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは5～60℃の範囲で設定される。

【0137】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0138】次に図11を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対するバッファード弗酸のエッチング特性について説明する。

【0139】図11は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれバッファード弗酸に浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0140】上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバッファード弗酸(白丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ溶液では40分ほどで70 $\mu$ m、更に、120分経過させると溶液で118 $\mu$ mも、高度の表面性を有して均一にエッチングされる。なお、エッチング速度は溶液濃度及び温度に依存する。溶液濃度及び温度の条件は実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)36.2%、フッ化水素(HF)4.5%の水溶液のバッファード弗酸、室温の場合について取り



上げたが、本発明はかかる溶液濃度及び温度条件に限定されるものではない。

【0141】また、500  $\mu\text{m}$ 厚の非多孔質Siを室温においてバッファード弗酸（黒丸）に浸潤し、攪はんした。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは120分経過した後にも、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0142】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0143】そしてバッファード弗酸を多孔質Siのエッチャントとして使用した場合であっても、上述の（1）において、図1（A）～図1（B）、図2（A）～図2（B）、図3（A）～図3（C）及び図4（A）～図4（C）を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0144】①-（6） バッファード弗酸とアルコールとの混合液を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図20を用いて説明する。

【0145】バッファード弗酸としては、例えばフッ化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）36.2%、フッ化水素（ $\text{HF}$ ）4.5%の水溶液が用いられる。

【0146】図20に、バッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液に攪拌することなく浸潤したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0147】印加電圧： 2.6（V）

電流密度： 30（ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）

陽極化成溶液：  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:1$

時間： 2.4（時間）

多孔質Siの厚み：300（ $\mu\text{m}$ ）

Porosity： 56（%）

上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液（10：1）（白丸）と20%希釈バッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液（10：1）（黒丸）に攪はんすることなく、浸潤した。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液（10：1）では40分ほどで67  $\mu\text{m}$ 、20%希釈溶液とエチルアルコールとの混合液（10：1）では54  $\mu\text{m}$ エッチングされる。更に、120分経過させるとバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液（10：1）で112  $\mu\text{m}$ も、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、20%希釈溶液とエチルアルコールとの混合液（1

0：1）では、90  $\mu\text{m}$ エッチングされる。

【0148】なお、エッチング速度はバッファード弗酸の溶液濃度及び温度に依存する。アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質Siをエッチングすることができる。

【0149】溶液濃度及び温度の条件はエッチング速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲及び上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。本願では、一例として、バッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液（10：1）、20%希釈溶液とエチルアルコールとの混合液（10：1）、室温の場合について取り上げたが、本発明はかかる溶液濃度及び温度条件に限定されるものではない。

【0150】バッファード弗酸中のHF濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは1～85%、さらに好ましくは1～70%の範囲で設定され、バッファード弗酸中の $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは5～80%の範囲で設定される。アルコール濃度は、エッチング液に対して、好ましくは80%以下、より好ましくは60%以下、さらに好ましくは40%以下で、且つ上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは5～60℃の範囲で設定される。

【0151】本発明に用いられるアルコールはエチルアルコールのほか、イソプロピルアルコールなど製造工程等に実用上差し支えないアルコールで、且つ上記アルコール添加効果を奏するアルコールを用いることができる。

【0152】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0153】本エッチング液の場合、アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去できる為、微小な凹部の底部を極めて平坦で、かつ均一なものとして形成することができる。

【0154】次に、図12を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対する、バッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液によるエッチング特性について説明する。

【0155】図12は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液に攪拌することなしに浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結

晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0156】上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)(白丸)に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ40分ほどで67 $\mu$ m、更に、120分経過させると112 $\mu$ mも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。

【0157】また、500 $\mu$ m厚の非多孔質Siを室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)(黒丸)に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは、120分経過した後にも、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0158】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0159】そして、バッファード弗酸とアルコールの混合液を多孔質Siのエッチャントとして使用した場合であっても、上述の(1)において、図1(A)～図1(B)、図2(A)～図2(B)、図3(A)～図3(C)及び図4(A)～図4(C)を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0160】①-(7) バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液を多孔質Siに対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図21を用いて説明する。

【0161】バッファード弗酸としては、例えばフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)36.2%、フッ化水素(HF)4.5%の水溶液が用いられる。

【0162】図21に、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸潤し攪拌したときにエッチングされる多孔質Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0163】印加電圧： 2.6 (V)  
電流密度： 30 (mA $\cdot$ cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1  
時間： 2.4 (時間)  
多孔質Siの厚み： 300 ( $\mu$ m)  
Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)(白丸)とバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液

(5:1)(黒丸)に浸潤し、攪はんした。のちに、該

多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ1:5溶液では40分ほどで88 $\mu$ m、5:1溶液では105 $\mu$ mエッチングされる。更に、120分経過させると1:5溶液で147 $\mu$ mも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、5:1溶液では、177 $\mu$ mエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0164】なお、エッチング速度はバッファード弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。

【0165】溶液濃度及び温度の条件は、バッファード弗酸及び上記過酸化水素水の効果を奏し、エッチング速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(5:1)、室温の場合について取り上げたが、本発明はかかる溶液濃度及び温度条件に限定されるものではない。

【0166】バッファード弗酸中のHF濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1~95%、より好ましくは1~85%、さらに好ましくは1~70%の範囲で設定され、バッファード弗酸中のNH<sub>4</sub>F濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1~95%、より好ましくは5~90%、さらに好ましくは5~80%の範囲で設定される。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1~95%、より好ましくは5~90%、さらに好ましくは10~80%で、且つ上記過酸化水素水の効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましくは0~100℃、より好ましくは5~80℃、さらに好ましくは5~60℃の範囲で設定される。

【0167】エッチング後の多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0168】次に図13を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対する、バッファード弗酸と過酸化水素水との混合液によるエッチング特性について説明する。

【0169】図13は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液に浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0170】上記条件により作成した多孔質Siを室温

においてバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液 (1:5) (白丸) に浸潤し、攪はんした。のちに、該多孔質 Si の厚みの減少を測定した。多孔質 Si は急速にエッチングされ40分ほどで88 $\mu$ m、更に、120分経過させると147 $\mu$ mも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0171】エッチング後の多孔質 Si と非多孔質 Si を水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0172】そして、バッファード弗酸と過酸化水素水の混合液を多孔質 Si のエッチャントとして使用した場合であっても、上述の(1)において、図1(A)～図1(B)、図2(A)～図2(B)、図3(A)～図3(C)及び図4(A)～図4(C)を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

【0173】①-(8) バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液を多孔質 Si に対する無電解湿式化学エッチング液とした場合について図22を用いて説明する。

【0174】バッファード弗酸としては、フッ化アンモニウム (NH<sub>4</sub>F) 36.2%、フッ化水素 (HF) 4.5%の水溶液が用いられる。

【0175】図22に、バッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液に攪拌することなく浸潤したときにエッチングされる多孔質 Si の厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質 Si は単結晶 Si を陽極化成にすることによって作成し、その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質 Si の出発材料は、単結晶 Si に限定されるものではなく、他の結晶構造の Si でも可能である。

【0176】印加電圧： 2.6 (V)  
電流密度： 30 (mA $\cdot$ cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:1  
時間： 2.4 (時間)  
多孔質 Si の厚み： 300 ( $\mu$ m)  
Porosity： 56 (%)

上記条件により作成した多孔質 Si を室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液 (10:6:50) (白丸) と、バッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液 (50:6:10) (黒丸) に攪はんすることなく、浸潤した。のちに、該多孔質 Si の厚みの減少を測定した。多孔質 Si は急速にエッチングされ10:6:50溶液では40分ほどで83 $\mu$ m、50:6:10溶液では100 $\mu$ mエッチングされる。更に、120分経過させると10:6:50溶液で140 $\mu$ mも、高度の表面性を有して均一にエッチングされ、50:6:10溶液では、1

68 $\mu$ mエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0177】なお、エッチング速度はバッファード弗酸、過酸化水素水の溶液濃度及び温度に依存する。過酸化水素水を添加することによって、シリコンの酸化を増速し、反応速度を無添加に比べて増速することが可能となり、更に過酸化水素水の比率を変えることにより、その反応速度を制御することができる。またアルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を、瞬時にエッチング表面から、攪拌することなく、除去でき、均一にかつ効率よく多孔質 Si をエッチングすることができる。

【0178】溶液濃度及び温度の条件は、バッファード弗酸及び上記過酸化水素水と上記アルコールの効果を奏し、エッチング速度が製造工程等で実用上差し支えない範囲で設定される。本願では、一例として、バッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液 (10:6:50)、バッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液 (50:6:10)、室温の場合を取り上げたが、本発明はかかる条件に限定されるものではない。

【0179】バッファード弗酸中の HF 濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは1～85%、さらに好ましくは1～70%の範囲で設定され、バッファード弗酸中の NH<sub>4</sub>F 濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは5～80%の範囲で設定される。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度は、エッチング液に対して、好ましくは1～95%、より好ましくは5～90%、さらに好ましくは10～80%で、且つ上記過酸化水素水の効果を奏する範囲で設定される。アルコール濃度は、エッチング液に対して、好ましくは80%以下、より好ましくは60%以下、さらに好ましくは40%以下で、且つ上記アルコールの効果を奏する範囲で設定される。温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは5～60℃の範囲で設定される。

【0180】本発明に用いられるアルコールはエチルアルコールのほか、イソプロピルアルコールなど製造工程等に実用上差し支えないアルコールで、且つ上記アルコール添加効果を奏するアルコールを用いることができる。

【0181】エッチング後の多孔質 Si を水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0182】本エッチング液については、アルコールを添加することによって、エッチングによる反応生成気体の気泡を瞬時にエッチング表面から、攪拌することな

く、除去できる為、微小な凹部の底部の極めて平坦で、かつ均一なものを形成することができる。

【0183】次に図14を用いて多孔質Si及び非多孔質Siに対する、バッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液によるエッチング特性について説明する。

【0184】図14は、多孔質Siと単結晶Siとをそれぞれバッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液に攪拌することなしに浸潤したときにエッチングされる多孔質Siと単結晶Siの厚みのエッチング時間依存性を示す。多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成し、その条件は上述のものと同じである。陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0185】上記条件により作成した多孔質Siを室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液（10：6：50）（白丸）に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該多孔質Siの厚みの減少を測定した。多孔質Siは急速にエッチングされ40分ほどで83 $\mu$ m、更に、120分経過させると140 $\mu$ mも高度の表面性を有して、均一にエッチングされる。過酸化水素水の溶液濃度は、ここでは30%であるが、下記の過酸化水素水の添加効果がそこなわれず、且つ製造工程等で実用上差し支えない濃度で設定される。

【0186】また、500 $\mu$ m厚の非多孔質Siを室温においてバッファード弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液（10：6：50）（黒丸）に攪拌することなしに浸潤した。のちに、該非多孔質Siの厚みの減少を測定した。非多孔質Siは、120分経過した後も、100オングストローム以下しかエッチングされなかった。エッチング速度は溶液濃度及び温度にほとんど依存しない。

【0187】エッチング後の多孔質Siと非多孔質Siを水洗し、その表面を二次イオンにより微量分析したところ何等不純物は検出されなかった。

【0188】そして、バッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水と混合液を多孔質Siのエッチャントとして使用した場合であっても、上述の（1）において、図1（A）～図1（B）、図2（A）～図2（B）、図3（A）～図3（C）及び図4（A）～図4（C）を用いて説明した態様を取り得ることは言うまでもない。

②、続いて、以下に本発明の半導体基材の作製方法について説明する。

【0189】本発明の半導体基材の作製方法の第1の態様は前述したとおり、次のとおりのものである。

【0190】即ち、半導体基材の作製方法において、非多孔質シリコン単結晶層と多孔質シリコン層とを有する基体を形成し、該単結晶層の表面に絶縁性材料表面を有する基体を接合し、該多孔質シリコン層を弗酸に浸すこ

とによりエッチング除去することを特徴とする半導体基材の作製方法である。

【0191】更に、前述したとおり本発明の半導体基材の作製方法の第2の態様は、前記本発明の半導体基材の作製方法の第1の態様におけるエッチング液としての弗酸の代わりに上述した本発明のエッチング液の第2の態様乃至第8の態様のものを使用するというものである。

【0192】そして、本発明の半導体基材の作製方法の第1の態様及び第2の態様を更に具体的なものとしたのが前述の第3の態様乃至第6の態様である。以下、本発明の第3の態様乃至第6の態様にに基づき、本発明の半導体基材の作製方法を説明する。

【0193】②-（1） 本発明の半導体基材の作製方法の第3の態様例を図面を参照しながら詳述する。

【0194】基板の全てを多孔質化した後に単結晶層をエピタキシャル成長させる方法について説明する。図23（A）～（C）は本発明による半導体基材の作製方法を説明するための工程図で、夫々各工程に於ける模式的断面図として示されている。

【0195】図23（A）に示すように、先ず、Si単結晶基板を用意して、その全部を多孔質化して、多孔質Si基板71とし、引続いて種々の成長法により、エピタキシャル成長を多孔質化した基板表面に行い、薄膜単結晶Si層72を形成する。Si基板は、例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質化させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度2.33g/cm<sup>3</sup>に比べて、その密度をHF溶液濃度を50～20%変化させることで密度1.1～0.6g/cm<sup>3</sup>の範囲に変化させることができる。

【0196】図23（B）に示すように、ガラスに代表される光透過性基板73を用意して、多孔質Si基板上の単結晶Si層72の表面に該光透過性基板73を貼りつける。図23（B）に示すように、エッチング防止膜として、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層74を堆積して、貼り合せた2枚の基板全体を被覆して、多孔質Si基板71の表面上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を除去する。他のエッチング防止膜としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層の代わりに、アビエゾンワックス等を用いても良い。この後に、多孔質Si基板71を本発明のエッチング液に浸し、攪拌することによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして光透過性基板73上に薄膜化した非多孔質結晶シリコン層72を残存させ形成する。

【0197】図23（C）には本発明で得られる半導体基材が示されている。すなわち、図23（B）におけるエッチング防止膜であるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層74を除去することにより、光透過性基板73上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層72が平坦に、しかも均一に薄膜化されて、ウエハー全域という大面積に形成される。

【0198】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離

された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0199】多孔質化を行う前にN型層を形成し、その後、陽極化成により選択的に、P型基板のみを多孔質化する方法について説明する。図24(A)～(D)は本発明による半導体基材の作製方法を説明するための工程図で、夫々各工程に於ける模式的断面図として示されている。

【0200】先ず、図24(A)に示される様に種々の薄膜成長法によるエピタキシャル成長によりP型Si単結晶基板81の表面に低不純物濃度層82を形成する。或は、P型Si単結晶基板31の表面をプロトンやイオン注入してN型単結晶層82を形成する。

【0201】次に、図24(B)に示される様にP型Si単結晶基板81を裏面より例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質Si基板83に変質させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50～20%に変化させることで密度 $1.1\sim0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲に変化させることができる。この多孔質層は、上述したように、P型領域に形成される。

【0202】図24(C)に示すように、ガラスに代表される光透過性基板84を用意して、多孔質Si基板上の単結晶Si層82の表面に該光透過性基板84を貼りつける。図24(C)に示すように、エッチング防止膜として、Si、N層85を堆積して、貼り合せた2枚の基板全体を被覆して、多孔質Si基板83の表面上のSi、N層を除去する。他のエッチング防止膜としてSi、N層の代わりに、アピエゾンワックス等を用いても良い。この後に、多孔質Si基板83を本発明のエッチング液に浸し、攪拌することによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして光透過性基板84上に薄膜化した非多孔質単結晶Si層38を残存させ形成する。

【0203】図24(D)には本発明で得られる半導体基材が示される。すなわち、図24(D)におけるエッチング防止膜であるSi、N層を除去することにより、光透過性基板84上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層82が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域という大面積に形成される。

【0204】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0205】多孔質Si層には、透過電子顕微鏡による観察によれば、平均約600オングストローム程度の径の孔が形成されており、その密度は単結晶Siに比べると、半分以下になるにもかかわらず、単結晶性は維持されており、多孔質層の上部へ単結晶Siをエピタキシャル成長させることも可能である。ただし、1000℃以上では、内部の孔の再配列が起こり、増速エッチングの

特性が損なわれる。このため、Si層のエピタキシャル成長には、分子線エピタキシャル成長法、プラズマCVD、減圧CVD、光CVD等のCVD法、バイアス・スパッター法、液相成長法等の低温成長が好適である。

【0206】②-(2) 本発明の半導体基材の作製方法の第4の態様例を図面を参照しながら詳述する。

【0207】P型基板あるいは高濃度N型基板の全てを多孔質化した後に単結晶層をエピタキシャル成長させる方法について説明する。図25(A)～(C)は本発明による半導体基材の作製方法を説明するための工程図で、夫々各工程に於ける模式的断面図として示されている。

【0208】図25(A)に示すように、先ず、P型(または高濃度N型)Si単結晶基板を用意して、その全部を多孔質化して多孔質Si単結晶基板91とし、引続いて種々の成長法により、エピタキシャル成長を多孔質化した基板表面に行い、薄膜単結晶Si層92を形成する。P型Si基板は、例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質化させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50～20%に変化させることで密度 $1.1\sim0.6\text{ g/cm}^3$ に範囲に変化させることができる。

【0209】図25(B)に示すように、もう一方のSi基板93を用意して、その表面に絶縁物層(酸化シリコン層)94を形成した後、多孔質Si基板上の単結晶Si層92の表面と該もう一方のSi基板93の絶縁物層94の表面とを貼り合わせる。この後に、91～94の全体を本発明のエッチング液に浸し、攪拌することによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして絶縁物層94上に薄膜化した非多孔質単結晶Si層92を残存させ形成する。

【0210】図25(C)には本発明で得られる半導体基材が示されている。即ち、Si基板93上の絶縁物層94上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層92が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域という大面積に形成される。

【0211】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0212】多孔質化を行う前にN型層を形成し、その後、陽極化成により選択的に、P型基板あるいは高濃度N型基板のみを多孔質化する方法について説明する。図26(A)～(D)は本発明による半導体基材の作製方法を説明するための工程図で、夫々各工程に於ける模式的断面図として示されている。

【0213】先ず、図26(A)に示される様に種々の薄膜成長法によるエピタキシャル成長によりP型(または高濃度N型)Si単結晶基板101の表面に低不純物濃度層102を形成する。或は、P型Si単結晶基板1

01の表面をプロトンイオン注入してN型単結晶層102を形成する。

【0214】次に、図26(B)に示される様にP型Si単結晶基板101を裏面より例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質Si基板103に変質させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50~20%に変化させることで密度 $1.1\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲に変化させることができる。この多孔質層は、上述したように、P型領域に形成される。

【0215】図26(C)に示すように、もう一方のSi基板104を用意して、その表面に絶縁物層(酸化シリコン層)105を形成した後、多孔質Si基板上の単結晶Si層102の表面と該もう一方のSi基板104の絶縁物層105の表面とを貼り合わせる。この後に、102~105の全体を本発明のエッチング液に浸し、攪拌することによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして絶縁物層105上に薄膜化した非多孔質単結晶Si層102を残存させて形成する。

【0216】図26(D)には本発明で得られる半導体基材が示される。即ち、Si基板104上の絶縁物層105上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層102が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域という大面積に形成される。

【0217】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0218】②- (3) 本発明の第5の態様例について説明する。なお、ここでは、Si基板の全てを多孔質化した後に単結晶層をエピタキシャル成長させた場合について説明する。

【0219】図27(A)に示すように、まず、Si単結晶基板を用意して、その全部を多孔質化して多孔質Si基板111とする。種々の成長法により、エピタキシャル成長を多孔質化した基板表面に行い、薄膜単結晶層112を形成する。

【0220】Si基板は、例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質化させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50~20%に変化させることで密度 $1.1\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲に変化させることができる。この多孔質層は、既に述べたように、P型Si基板に形成されやすい。この多孔質Si層は、透過電子顕微鏡による観察によれば、平均約600オングストローム程度の径の孔が形成される。

【0221】次に図27(B)に示すように、ガラスに代表される光透過性基体113を用意して、多孔質Si基板上に単結晶Si層表面を酸化した後、形成された酸化層114に該光透過性基体113を貼りつける。該酸化層は、デバイスを作成する際に重要な役割をはたす。

すなわち、Si活性層の下地界面により発生する界面準位はガラス界面にくらべて、本発明による酸化膜界面の準位のほうがひくくでき、電子デバイスの特性は、著しく向上される。

【0222】また図27(B)に示すように、エッチング防止膜(保護材料)としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層115を堆積して、貼り合せた2枚の基板全体を被覆して、多孔質Si基板の表面上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を除去する。他のエッチング防止膜としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層の代わりに、アビエソノワックスを用いても良い。この後に、多孔質Si基板111を本発明のエッチング液に攪拌しながら浸すことによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして光透過性基体113上に薄膜化した単結晶シリコン層を残存させ形成する。

【0223】図27(C)には本発明で得られる半導体基材が示される。すなわち、図27(B)に於けるエッチング防止膜としてのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層115を除去することによって、光透過性基体113上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層112が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域に、大面積に形成される。

【0224】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0225】②- (4) 本発明の半導体基材の作製方法の第6の態様例について説明する。

【0226】なお、ここでは、Si基板の全てを多孔質化した後に単結晶層をエピタキシャル成長させた場合について説明する。

【0227】図28(A)~図28(C)は第1の実施態様例を説明するための工程図である。

【0228】図28(A)に示すように、まず、Si単結晶基板を用意して、その全部を多孔質化して多孔質Si単結晶基板121とする。種々の成長法により、エピタキシャル成長を多孔質化した基板表面に行い、薄膜単結晶層122を形成する。Si基板は、例えばHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質化させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50~20%に変化させることで密度 $1.1\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲に変化させることができる。この多孔質Si層は、透過電子顕微鏡による観察によれば、平均約600オングストローム程度の径の孔が形成される。

【0229】次に図28(B)に示すように、もう一つのSi基板123を用意して、その表面に絶縁物124を形成した後、多孔質Si基板上の単結晶Si層上に形成した酸化層125表面に、該絶縁物124を表面に持つSi基板を貼りつける。絶縁物124は、Siの絶縁層はもちろんのこと、堆積されたシリコン酸化物、窒化物、酸化窒化物、酸化タンタル等が適用される。この貼



り付け工程は、洗浄した表面同志を密着させ、その後酸素雰囲気あるいは、窒素雰囲気中で加熱する。また、酸化層125は、最終的な活性層である単結晶層122の界面準位を低減させるために形成する。

【0230】次に図28(C)に示すように、多孔質Si基板121を本発明のエッチング液に浸し攪はんすることによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして絶縁物上に薄膜化した単結晶シリコン層を残存させ形成する。図28(C)は本発明で得られる半導体基材が示される。絶縁物124、酸化層125を介した絶縁物基板123上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層122が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域に、大面積に形成される。

【0231】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0232】以下、第2の実施態様例を図面を参照しながら詳述する。

【0233】図29(A)～図29(D)は第2の実施態様例を説明するための工程図で、夫々各工程に於ける模式的切断面図として示されている。

【0234】先ず図29(A)に示される様に種々の薄膜成長法によるエピタキシャル成長によりP型Si単結晶基板131上に低不純物濃度層132を形成する。或は、P型Si単結晶基板131の表面をプロトンやイオン注入してN型単結晶層132を形成する。

【0235】次に、図29(B)に示される様にP型Si単結晶基板131を裏面よりHF溶液を用いた陽極化成法によって、多孔質Si基板133に変質させる。この多孔質Si層は、単結晶Siの密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ に比べて、その密度をHF溶液濃度を50～20%に変化させることで密度 $1.1\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ の範囲に変化させることができる。この多孔質層は、既に述べたように、P型基板に形成される。

【0236】図29(C)に示すように、もう一つのSi基板134を用意して、その表面に絶縁物135を形成した後、多孔質Si基板上の単結晶Si層上に形成した酸化層136の表面に、該絶縁物135を持つSi基板134を貼りつける。その後、多孔質Si基板を本発明のエッチング液に浸し、攪はんすることによって、多孔質Siのみを無電解湿式化学エッチングして絶縁物上に薄膜化した単結晶シリコン層を残存させ形成する。

【0237】図29(D)には本発明で得られる半導体基材が示される。酸化層136、絶縁物135を介した絶縁物基板134上に結晶性がシリコンウエハーと同等な単結晶Si層132が平坦に、しかも均一に薄層化されて、ウエハー全域に、大面積に形成される。

【0238】こうして得られた半導体基材は、絶縁分離された電子素子作製という点から見ても好適に使用することができる。

【0239】以上は、多孔質化を行う前にN型層を形成し、その後、陽極化成により選択的に、P型基板のみを多孔質化する方法である。

【0240】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 単結晶Si基板22上片面全面に、陽極化成により、多孔質Si層21を $50\text{ }\mu\text{m}$  ( $t_1 = 50\text{ }\mu\text{m}$ ) 形成した(図1(A))。

【0241】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0242】印加電圧:  $2.6\text{ (V)}$

電流密度:  $30\text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$

陽極化成溶液:  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:1$

時間:  $0.4\text{ (時間)}$

多孔質Siの厚み:  $50\text{ (}\mu\text{m)}$

Porosity:  $56\text{ (\%)}$

その後、(多孔質Si/単結晶Si)構造の基板を49%HF溶液で選択エッチングした。33分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例2) 単結晶Si基板32上片面全面に、陽極化成に先立ち、ボロンを平均濃度 $1.0\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 間隔のストライプ状にイオン注入した。図2(A)に示すように、陽極化成により $100\text{ }\mu\text{m}$ 間隔 ( $b_s = 100\text{ }\mu\text{m}$ ) で $100\text{ }\mu\text{m}$ 幅 ( $a_s = 100\text{ }\mu\text{m}$ ) のストライプ状の多孔質Si31を厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$  ( $t_3 = 1\text{ }\mu\text{m}$ ) 形成した。

【0243】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0244】印加電圧:  $2.6\text{ (V)}$

電流密度:  $30\text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$

陽極化成溶液:  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:1$

多孔質Siの厚み:  $1\text{ (}\mu\text{m)}$

Porosity:  $56\text{ (\%)}$

その後、(多孔質Si/単結晶Si)構造の基板を49%HF溶液で選択エッチングする。2分後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例3) 単結晶Si基板42上に、CVD法により、多結晶Si41を $3\text{ }\mu\text{m}$  ( $u_4 = 3\text{ }\mu\text{m}$ ) 形成した(図3(A))。図3(B)に示すように、多結晶Si41の表面層 $2\text{ }\mu\text{m}$  ( $t_4 = 2\text{ }\mu\text{m}$ ) を、陽極化成により、多孔質Si層43に変質させた。

【0245】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0246】印加電圧:  $2.6\text{ (V)}$

電流密度:  $30\text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$

陽極化成溶液:  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:1$

多孔質Siの厚み:  $2\text{ (}\mu\text{m)}$

Porosity:  $56\text{ (\%)}$

その後、(多孔質Si/多結晶Si/単結晶Si)構造の基板を49%HF溶液で選択エッチングした。4分後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例4) 単結晶Si基板52上に、CVD法により、多結晶Si51を3 $\mu$ m( $u_s$  = 3 $\mu$ m)形成する。多結晶Si51の表面に、陽極化成に先立ち、ボロンを平均濃度 $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、20 $\mu$ m間隔のストライプ状にイオン注入した。図4(A)に示すように陽極化成により20 $\mu$ m間隔( $b_s$  = 20 $\mu$ m)で20 $\mu$ m幅( $a_s$  = 20 $\mu$ m)のストライプ状の多孔質Siを厚さ1 $\mu$ m( $t_s$  = 1 $\mu$ m)形成した。

【0247】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0248】印加電圧: 2.6 (V)

電流密度: 30 (mA $\cdot$ cm $^{-2}$ )

陽極化成溶液: HF:H $_2$ O:C $_2$ H $_5$ OH = 1:1:1

多孔質Siの厚み: 1 ( $\mu$ m)

Porosity: 56 (%)

その後、(多孔質Si/多結晶Si/単結晶Si)構造の基板を49%HF溶液で選択エッチングした。2分後には、図4(B)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例5) 単結晶Si基板62上片面全面に、陽極化成により、多孔質Si層61を50 $\mu$ m( $t_s$  = 50 $\mu$ m)形成した(図5(A))。

【0249】陽極化成条件は以下の通りであった。

【0250】印加電圧: 2.6 (V)

電流密度: 30 (mA $\cdot$ cm $^{-2}$ )

陽極化成溶液: HF:H $_2$ O:C $_2$ H $_5$ OH = 1:1:1

時間: 0.4 (時間)

多孔質Siの厚み: 50 ( $\mu$ m)

Porosity: 56 (%)

図5(B)に示すように、レジスト63を100 $\mu$ m間隔( $b_s$  = 100 $\mu$ m)で100 $\mu$ m幅( $a_s$  = 100 $\mu$ m)のストライプ状にパターンニングした。

【0251】その後、(多孔質Si/単結晶Si)構造の基板を49%HF溶液で選択エッチングした。33分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例6) 実施例1におけるエッチング液を49%弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後29分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例7) 実施例2におけるエッチング液を49%弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.7分後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例8) 実施例3におけるエッチング液を49%弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、3.4分後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例9) 実施例4におけるエッチング液を49%弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、1.7分後には、図4(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例10) 実施例5におけるエッチング液を49%弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、29分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例11) 実施例1におけるエッチング液を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、21分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例12) 実施例2におけるエッチング液を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、1.3分後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例13) 実施例3におけるエッチング液を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、2.6分後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例14) 実施例4におけるエッチング液を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうし



たところエッチング開始後、1.3分後には、図4

(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例15) 実施例5におけるエッチング液を4.9%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外は実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例16) 実施例1におけるエッチング液を4.9%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)とした以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、2.6分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例17) 実施例2におけるエッチング液を4.9%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)とした以外は、実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.4分後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例18) 実施例3におけるエッチング液を4.9%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)とした以外は、実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、2.8分後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例19) 実施例4におけるエッチング液を4.9%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)とした以外は、実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.4分後には、図4(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例20) 実施例5におけるエッチング液を4.9%弗酸とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)とした以外は、実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、2.8分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例21) 実施例1におけるエッチング液をバッ

ァード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ :36.2%,  $\text{HF}$ :4.5%)に代えた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.9分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例22) 実施例2におけるエッチング液をバッァード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ :36.2%,  $\text{HF}$ :4.5%)に代えた以外は、実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、7秒後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例23) 実施例3におけるエッチング液をバッァード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ :36.2%,  $\text{HF}$ :4.5%)に代えた以外は、実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.4秒後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例24) 実施例4におけるエッチング液をバッァード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ :36.2%,  $\text{HF}$ :4.5%)に代えた以外は、実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、7秒後には、図4(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例25) 実施例5におけるエッチング液をバッァード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ :36.2%,  $\text{HF}$ :4.5%)に代えた以外は、実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、1.9分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例26) 実施例1におけるエッチング液をバッァード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、2.1分後には、図1(B)に示すように単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例27) 実施例2におけるエッチング液をバッァード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外は、実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、7秒後には、図2(B)に示すように単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例28) 実施例3におけるエッチング液をバッァード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)

に代えた以外は、実施例3と同様にしてエッチングを行なった、そうしたところ、エッチング開始後、14秒後には、図3(C)に示すように多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例29) 実施例4におけるエッチング液をバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外は、実施例4と同様にしてエッチングを行なった、そうしたところ、エッチング開始後、7秒後には、図4(C)に示すように多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例30) 実施例5におけるエッチング液をバッファード弗酸とエチルアルコールとの混合液(10:1)に代えた以外は、実施例5と同様にしてエッチングを行なった、そうしたところ、エッチング開始後、21分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例31) 実施例1におけるエッチング液をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、9分後には、図1(B)に示すように単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例32) 実施例2におけるエッチング液をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外は、実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、5秒後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例33) 実施例3におけるエッチング液をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外は、実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、10秒後には、図3(C)に示すように多結晶Siおよび単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例34) 実施例4におけるエッチング液をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代えた以外は、実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、5秒後には、図4(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例35) 実施例5におけるエッチング液をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に代え

た以外は、実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところエッチング開始後、9分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例36) 実施例1におけるエッチング液をバッファード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ : 36.2%,  $\text{HF}$ : 4.5%)とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)に代えた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、10分後には、図1(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例37) 実施例2におけるエッチング液をバッファード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ : 36.2%,  $\text{HF}$ : 4.5%)とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)に代えた以外は、実施例2と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、6秒後には、図2(B)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例38) 実施例3におけるエッチング液をバッファード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ : 36.2%,  $\text{HF}$ : 4.5%)とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)に代えた以外は、実施例3と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、12秒後には、図3(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例39) 実施例4におけるエッチング液をバッファード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ : 36.2%,  $\text{HF}$ : 4.5%)とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)に代えた以外は、実施例4と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、6秒後には、図4(C)に示すように、多結晶Siおよび単結晶Siがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。

(実施例40) 実施例5におけるエッチング液をバッファード弗酸( $\text{NH}_4\text{F}$ : 36.2%,  $\text{HF}$ : 4.5%)とエチルアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)に代えた以外は、実施例5と同様にしてエッチングを行なった。そうしたところ、エッチング開始後、10分後には、図6(A)に示すように、単結晶Siだけがエッチングされずに残り、多孔質Siは選択エッチングされた。最後に、レジストを除去した(図6(B))。

(実施例41) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽

極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0252】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度:  $700^\circ\text{C}$

圧力:  $1 \times 10^{-9}\text{ Torr}$

成長速度:  $0.1\text{ nm/sec}$

次に、このエピタキシャル成長層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0253】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0254】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0255】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例42)200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上にプラズマCVD法により、Siエピタキシャル層を5μm低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

ガス: SiH<sub>4</sub>

高周波電力:  $100\text{ W}$

温度:  $800^\circ\text{C}$

圧力:  $1 \times 10^{-4}\text{ Torr}$

成長速度:  $2.5\text{ nm/sec}$

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した

$500^\circ\text{C}$ 近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で $450^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0256】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0257】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0258】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、低軟化点ガラス基板上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例43)200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上にバイアスパッター法により、Siエピタキシャル層を1.0ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

RF周波数:  $100\text{ MHz}$

高周波電力:  $600\text{ W}$

温度:  $300^\circ\text{C}$

Arガス圧力:  $8 \times 10^{-3}\text{ Torr}$

成長時間:  $120\text{ 分}$

ターゲット直流バイアス:  $-200\text{ V}$

基板直流バイアス:  $+5\text{ V}$

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した $500^\circ\text{C}$ 近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で $450^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0259】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0260】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0261】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>4</sub>層を除去した後は、低融点ガラス基板上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0262】また、Si、N<sub>4</sub>層の代わりに、アピエゾンワックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去し得た。

(実施例44) 200ミクロンの厚みを持ったN型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったN型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該N型(100)多孔質Si基板上に液相成長法により、Siエピタキシャル層を10ミクロン低温成長させた。成長条件は、以下のとおりである：

溶媒： Sn

成長温度： 900℃

成長雰囲気： H<sub>2</sub>

成長時間： 20分

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した800℃近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で750℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0263】プラズマCVD法によってSi、N<sub>4</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0264】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0265】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>4</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に10μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0266】また、Si、N<sub>4</sub>層の代わりに、アピエゾンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔

質化されたSi基板のみを完全に除去し得た。

(実施例45) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0267】この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上に減圧CVD法により、Siエピタキシャル層を1.0ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

ソースガス： SiH<sub>4</sub> 800 SCCM

キャリアーガス： H<sub>2</sub> 150リットル/min.

温度： 850℃

成長速度： 3.3 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した溶融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0268】プラズマCVD法によってSi、N<sub>4</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0269】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0270】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>4</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0271】ソースガスとして、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いた場合には、成長温度を数十度上昇させる必要があるが、多孔質基板に特有な増速エッチング特性は維持された。

(実施例46) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上にCVD法により、Siエピタキシャル層を1ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

反応ガス流量： SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230リットル/min.

温度： 1080℃

圧力： 760 Torr

時間： 2 min

この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。又、この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min.}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、Siエピタキシャル層には変化がなかった。

【0272】次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0273】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を0.1 $\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0274】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0275】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に1 $\mu\text{ m}$ の厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0276】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例47) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上にCVD法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

反応ガス流量： SiH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, 1000 SCCM  
H<sub>2</sub> 230リットル/min.  
温度： 1080 $^\circ\text{C}$   
圧力： 80 Torr  
時間： 1 min

この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。又、この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min.}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、Siエピタキシャル層には変化がなかった。

【0277】次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰

囲気中で $800^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0278】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を0.1 $\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0279】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0280】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に0.5 $\mu\text{ m}$ の厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0281】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例48) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は、 $5 \times 10^{15}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0282】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、 $100\text{ mA/cm}^2$ であった。又、この時の多孔質化速度は、 $8.4\text{ }\mu\text{ m/min.}$ であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、N型Si層には変化がなかった。

【0283】次に、このN型Si層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ 、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0284】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を0.1 $\mu\text{ m}$ 堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0285】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0286】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速

度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に1μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0287】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例49) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。陽極化成条件は以下のとおりであった：

印加電圧 : 2.6 (V)  
電流密度 : 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
陽極化成溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1  
時間 : 1.6 (時間)  
多孔質Siの厚み : 200 (μm)  
Porosity : 56 (%)

該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー: Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は次のとおりである：

温度 : 700℃  
圧力 :  $1 \times 10^{-9}$  Torr  
成長速度 : 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0288】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0289】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0290】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例50) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を、実施例49と同様にしてHF溶液中において陽極化成を行った。

【0291】該P型(100)多孔質Si基板上にプラ

ズマCVD法により、Siエピタキシャル層を0.5μm低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

ガス : SiH<sub>4</sub>  
高周波電力 : 100W  
温度 : 800℃  
圧力 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
成長速度 : 2.5 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0292】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0293】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例51) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を、実施例49と同様にしてHF溶液中において陽極化成を行った。

【0294】該P型(100)多孔質Si基板上にバイアスパッター法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

RF周波数 : 100MHz  
高周波電力 : 600W  
温度 : 300℃  
Arガス圧力 :  $8 \times 10^{-3}$  Torr  
成長時間 : 60分  
ターゲット直流バイアス : -200V  
基板直流バイアス : +5V

次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0295】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0296】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50



オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例52) 200ミクロンの厚みを持ったN型(100)単結晶Si基板を、実施例49と同様にしてHF溶液中において陽極化成を行った。

【0297】該N型(100)多孔質Si基板の上に液相成長法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン低温成長させた。成長条件は、以下のとおりである：

溶媒： Sn

成長温度： 900℃

成長雰囲気： H<sub>2</sub>

成長時間： 10分

次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0298】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0299】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例53) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を、実施例49と同様にしてHF溶液中において陽極化成を行った。

【0300】該P型(100)多孔質Si基板の上に減圧CVD法により、Siエピタキシャル層を1.0ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

ソースガス： SiH<sub>4</sub>

キャリアーガス： H<sub>2</sub>

温度： 850℃

圧力：  $1 \times 10^{-3}$  Torr

成長速度： 3.3 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0301】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0302】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0303】ソースガスとして、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をもちいた場合には、成長温度を数十度上昇させる必要があるが、多孔質基板に特有な増速エッチング特性は、維持された。

(実施例54) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板の上に減圧CVD法により、Siエピタキシャル層を1ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

反応ガス流量： SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230リットル/min.

温度： 1080℃

圧力： 80 Torr

時間： 2 min

この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。

又、この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、Siエピタキシャル層には変化がなかった。

【0304】次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0305】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0306】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの

厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0307】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例55) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上に常圧CVD法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

反応ガス流量： SiH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230リットル/min.

温度： 1080℃

圧力： 760 Torr

時間： 1 min

この基板を実施例49と同様にしてのHF溶液中において陽極化成を行った。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、Siエピタキシャル層には変化がなかった。

【0308】次に、このエピタキシャル層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0309】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0310】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0311】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例56) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は5×10<sup>15</sup>(ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0312】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。又、この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述し

たようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、N型Si層には変化がなかった。

【0313】次に、このN型Si層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0314】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0315】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0316】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例57) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0317】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0318】温度： 700℃

圧力： 1×10<sup>-9</sup> Torr

成長速度： 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した熔融石英ガラスを重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0319】減圧CVD法によってSi, N<sub>2</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0320】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。



【0321】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>i</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0322】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例58) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上にプラズマCVD法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0323】ガス: SiH<sub>4</sub>

高周波電力: 100W

温度: 800℃

圧力:  $1 \times 10^{-2}$  Torr

成長速度: 2.5 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した500℃近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で450℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0324】プラズマCVD法によってSi、N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0325】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0326】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>i</sub>層を除去した後は、低軟化点ガラス基板上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例59) 200ミクロンの厚みを持ったP型(1

00)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上に熱CVD法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0327】ガス: SiH<sub>4</sub> (0.6 l/min), H<sub>2</sub> (100 l/min)

温度: 850℃

圧力: 50 Torr

成長速度: 0.1 μm/min

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した500℃近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で450℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0328】プラズマCVD法によってSi、N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0329】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0330】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>i</sub>層を除去した後は、低軟化点ガラス基板上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0331】また、Si、N<sub>i</sub>層の代わりに、アビエソックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去しえた。

(実施例60) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該P型(100)多孔質Si基板上にバイアスパッター法により、Siエピタキシャル層を1.0ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0332】RF周波数: 100MHz

高周波電力： 600W

温度： 300℃

Arガス圧力：  $8 \times 10^{-3}$  Torr

成長時間： 120分

ターゲット直流バイアス： -200V

基板直流バイアス： +5V

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した500℃近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で450℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0333】プラズマCVD法によってSi、N<sub>2</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上的窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0334】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0335】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>2</sub>層を除去した後は、低融点ガラス基板上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0336】また、Si、N<sub>2</sub>層の代わりに、アピエソックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去しえた。

(実施例61) 200ミクロンの厚みを持ったN型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったN型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。該N型(100)多孔質Si基板上に液相成長法により、Siエピタキシャル層を10ミクロン低温成長させた。成長条件は、以下のとおりである。

【0337】溶媒： Sn

成長温度： 900℃

成長雰囲気： H<sub>2</sub>

成長時間： 20分

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した800℃近辺に軟化点のあるガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で750℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板

は、強固に接合された。

【0338】減圧CVD法によってSi、N<sub>2</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上的窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0339】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0340】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>2</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に10μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0341】また、Si、N<sub>2</sub>層の代わりに、アピエソックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去しえた。

(実施例62) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上にCVD法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン成長させた。堆積条件は、以下の通りである：

反応ガス流量： SiH<sub>4</sub> Cl<sub>4</sub> 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230 l/min.

温度： 1080℃

圧力： 80 Torr

時間： 1 min.

この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化されSiエピタキシャル層には変化がなかった。

【0342】次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0343】減圧CVD法によってSi、N<sub>2</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上的窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。

【0344】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だ

けがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0345】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>i</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0346】また、Si、N<sub>i</sub>層の代わりに、アピエゾンワックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去しえる。

【0347】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例63) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100) Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は $5 \times 10^{15}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100) Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100) Si基板のみが多孔質化され、N型Si層には変化がなかった。次に、このN型単結晶層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0348】減圧CVD法によってSi、N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0349】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>i</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に1.0μ

mの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0350】また、Si、N<sub>i</sub>層の代わりに、アピエゾンワックス、或いは、エレクトロンワックスを被覆した場合にも同様の効果があり、多孔質化されたSi基板のみを完全に除去しえた。

【0351】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例64) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100) 単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0352】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0353】印加電圧: 2.6 (V)

電流密度: 30 (mA·cm<sup>-2</sup>)

陽極化成溶液: HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:1

時間: 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み: 200 (μm)

Porosity: 56 (%)

該P型(100) 多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー: Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0354】温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0355】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0356】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例65) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100) 単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

65

【0357】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0358】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA・cm<sup>-1</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1

時間： 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み： 200 (μm)

Porosity： 56 (%)

該P型(100)多孔質Si基板上にプラズマCVD法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0359】ガス： SiH<sub>4</sub>

高周波電力： 100W

温度： 800℃

圧力： 1×10<sup>-1</sup> Torr

成長速度： 2.5 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0360】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で扱はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例66) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0361】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0362】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA・cm<sup>-1</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1

時間： 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み： 200 (μm)

Porosity： 56 (%)

該P型(100)多孔質Si基板上にバイアス・スパッタ法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0363】RF周波数： 100MHz

高周波電力： 600W

温度： 300℃

66

Arガス圧力： 8×10<sup>-9</sup> Torr

成長時間： 60分

ターゲット直流バイアス： -200V

基板直流バイアス： +5V

次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0364】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で扱はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例67) 200ミクロンの厚みを持ったN型(100)単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0365】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0366】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA・cm<sup>-1</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1

時間： 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み： 200 (μm)

Porosity： 56 (%)

該N型(100)多孔質Si基板上に液相成長法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン低温成長させた。成長条件は、以下のとおりである。

【0367】溶媒： Sn

成長温度： 900℃

成長雰囲気： H<sub>2</sub>

40 成長時間： 10分

次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0368】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で扱はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は

50

選択エッチングされ、完全に除去された。

【0369】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

(実施例68) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0370】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0371】印加電圧: 2.6 (V)

電流密度: 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)

陽極化成溶液: HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:1

時間: 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み: 200 (μm)

Porosity: 56 (%)

該P型(100)多孔質Si基板上に減圧CVD法により、Siエピタキシャル層を1.0ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0372】ソースガス: SiH<sub>4</sub>

キャリアーガス: H<sub>2</sub>

温度: 850℃

圧力: 1×10<sup>-3</sup> Torr

成長速度: 3.3 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0373】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0374】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。ソースガスとして、SiH<sub>4</sub>・Cl<sub>2</sub>をもちいた場合には、成長温度を数十度上昇させる必要があるが、多孔質基板に特有な増速エッチング特性は、維

持された。

(実施例69) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上に減圧CVD法により、Siエピタキシャル層を1ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0375】

反応ガス流量: SiH<sub>4</sub>・Cl<sub>2</sub> 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230 l/min.

温度: 1080℃

10 圧力: 80 Torr

時間: 2 min.

この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。又、この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化され、Siエピタキシャル層には変化がなかった。

【0376】次に、このエピタキシャル層の表面に1000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成したもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0377】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸で攪はんしながら選択エッチングする。78分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

30 【0378】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0379】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例70) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板上に常圧CVD法により、Siエピタキシャル層を5ミクロン成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0380】

反応ガス流量: SiH<sub>4</sub>・Cl<sub>2</sub> 1000 SCCM

H<sub>2</sub> 230 l/min.

温度: 1080℃

50 圧力: 760 Torr

時間： 1 min.

上記Si基板をHF溶液中において陽極化成を行った。

【0381】陽極化成条件は以下のとおりであった。

【0382】印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)

陽極化成溶液： HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1

時間： 1.6 (時間)

多孔質Siの厚み： 200 (μm)

Porosity： 56 (%)

前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si 10  
基板のみが多孔質化されSiエピタキシャル層には変化  
がなかった。

【0383】次に、このエピタキシャル層の表面に10  
000オングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面  
に、表面に5000オングストロームの酸化層を形成し  
たもう一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で8  
00℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基  
板は、強固に接合された。

【0384】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸  
で扱はんしながら選択エッチングする。78分後には、 20  
単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Si  
をエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は  
選択エッチングされ、完全に除去された。非多孔質Si  
単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、  
極めて低く78分後でも50オングストローム以下程度  
であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五  
乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数  
十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少であ  
る。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化  
されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>上に5μmの厚  
みを持った単結晶Si層が形成できた。透過電子顕微鏡  
による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導  
入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが  
確認された。

(実施例71) 200ミクロンの厚みを持ったP型(1  
00)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、  
N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は5×1  
0<sup>15</sup> (ions/cm<sup>2</sup>)であった。この基板を50%のHF  
溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度  
は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度 40  
は、8.4μm/min.であり、200ミクロンの厚みを  
持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質  
化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(1  
00)Si基板のみが多孔質化されN型Si層には変化  
がなかった。

【0385】次に、このN型Si層の表面に1000オ  
ングストロームの酸化層を形成し、その酸化表面に、表  
面に5000オングストローム厚の酸化層を形成したも  
う一方のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800  
℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板 50

は、強固に接合された。

【0386】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸  
で扱はんしながら選択エッチングする。78分後には、  
単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Si  
をエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は  
選択エッチングされ、完全に除去された。

【0387】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にた  
いするエッチング速度は、極めて低く78分後でも50  
オングストローム以下程度であり、多孔質層のエッチ  
ング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層  
におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用  
上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロ  
ンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去さ  
れ、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si  
層が形成できた。

【0388】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si  
層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結  
晶性が維持されていることが確認された。

(実施例72) 200ミクロンの厚みを持ったP型(1  
00)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽  
極化成を行った。この時の電流密度100mA/cm<sup>2</sup>で  
あった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.  
であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si  
基板全体は、24分で多孔質化された。

【0389】該P型(100)多孔質Si基板上にMB  
E(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法  
により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成  
長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0390】温度： 700℃

30 圧力： 1×10<sup>-6</sup> Torr

成長速度： 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した  
熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で80  
0℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、  
強固に接合された。

【0391】プラズマCVD法によってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を  
0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆し  
て、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチ  
ングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板を4  
9%弗酸とアルコールとの混合液(10:1)で攪拌す  
ることなく選択エッチングした。82分後には、単結晶  
Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエ  
ッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エ  
ッチングされ、完全に除去された。

【0392】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にた  
いするエッチング速度は、極めて低く82分後でも50  
オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速  
度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層にお  
けるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無  
視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの



厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>i</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0393】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例73～実施例86) 実施例42乃至55におけるエッチング液を実施例72で使用したものに代え、実施例42乃至55と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例87) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は $5 \times 10^{15}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0394】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。又、この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり、200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化されN型Si層には変化がなかった。

【0395】次に、このN型Si層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0396】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸とアルコールとの混合液(10:1)で攪拌することなく選択エッチングした。82分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0397】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く82分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0398】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例88～実施例102) 実施例57乃至71におけるエッチング液を実施例72で使用したものに代え、実施例57乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例103) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0399】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0400】プラズマCVD法によってSi, N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)で攪拌しながら選択エッチングした。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0401】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>i</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0402】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例104～実施例118) 実施例42乃至56におけるエッチング液を実施例103で使用したものに代え、実施例42乃至56と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例119) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0403】該P型(100)多孔質Si基板上にMB

E (分子線エピタキシー: Molecular Beam Epitaxy) 法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである。

【0404】温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合され 10

【0405】減圧CVD法によってSi, N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0406】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)で選択エッチングする。62分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。 20

【0407】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く62分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>i</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。 30

【0408】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例120~実施例133) 実施例58乃至71におけるエッチング液を実施例103で使用したものに代え、実施例58乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例134) 200ミクロンの厚みを持ったP型

(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。 40

【0409】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE (分子線エピタキシー: Molecular Beam Epitaxy) 法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0410】プラズマCVD法によってSi, N<sub>i</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)で攪拌することなく選択エッチングした。65分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0411】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く65分後でも40オングストローム弱程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>i</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0412】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例135~実施例148) 実施例42乃至55におけるエッチング液を実施例134で使用したものに代え、実施例42乃至55と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例149) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は $5 \times 10^{15}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0413】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり、200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化されN型Si層には変化がなかった。

【0414】次に、このN型Si層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者のSi基板は、強固に接合された。

【0415】その後、該貼り合わせた基板を49%弗酸とアルコールと30%過酸化水素水との混合液(10:6:50)で攪拌することなく選択エッチングした。6 50



5分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0416】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く65分後でも50オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0417】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例150～実施例164) 実施例57乃至71におけるエッチング液を実施例134で使用したものに代え、実施例57乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例165) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0418】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

温度： 700℃

圧力： 1×10<sup>-9</sup> Torr

成長速度： 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0419】プラズマCVD法によってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸で攪拌しながら選択エッチングした。258分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0420】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く258分後でも100オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用

上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>4</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0421】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例166～実施例180) 実施例42乃至56におけるエッチング液を実施例165で使用したものに代え、実施例42乃至56と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例181) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、約8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0422】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである：

温度： 700℃

圧力： 1×10<sup>-9</sup> Torr

成長速度： 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面を50nm熱酸化した。該熱酸化膜上に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0423】減圧CVD法によってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0424】その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸に浸潤し、攪拌した。258分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0425】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く258分後でも100オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si、N<sub>4</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0426】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、S

i 層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例182～実施例195) 実施例58乃至71におけるエッチング液を実施例165で使用したものに代え、実施例58乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例196) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0427】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した溶融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0428】プラズマCVD法によってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を0.1μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板上の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸とアルコールとの混合液(10:1)で攪拌することなく選択エッチングした。275分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0429】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く275分後でも100オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を除去した後には、ガラス基板上に0.5μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0430】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例197～実施例210) 実施例42乃至55におけるエッチング液を実施例196で使用したものに代え、実施例42乃至55と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例211) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は $5 \times 10^{15}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0431】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり、200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化されN型Si層には変化がなかった。

【0432】次に、このN型Si層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0433】その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸(HF:4.46%, NH<sub>4</sub>F:36.2%)とエチルアルコールとの混合液(10:1)で攪拌することなく選択エッチングした。275分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0434】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く275分後でも40オングストローム弱程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0435】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例212～実施例226) 実施例57乃至71におけるエッチング液を実施例196で使用したものに代え、実施例57乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例227) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0436】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0437】減圧CVD法によってSi, N<sub>2</sub>を0.1 μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去する。

【0438】その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸と過酸化水素水との混合液(1:5)に浸潤し、攪拌した。190分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0439】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く190分後でも70オングストローム以下であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、石英ガラス基板上に0.5 μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0440】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例244~実施例257) 実施例58乃至71におけるエッチング液を実施例243で利用したものに入れ、実施例58乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例258) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)単結晶Si基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。この時の多孔質化速度は、8.4 μm/min.であり200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。

【0441】該P型(100)多孔質Si基板上にMBE(分子線エピタキシー:Molecular Beam Epitaxy)法により、Siエピタキシャル層を0.5ミクロン低温成長させた。堆積条件は、以下のとおりである:

温度: 700℃

圧力:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

成長速度: 0.1 nm/sec

次に、このエピタキシャル層の表面に光学研磨を施した熔融石英ガラス基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0442】プラズマCVD法によってSi, N<sub>2</sub>を

0.1 μm堆積して、貼りあわせた2枚の基板を被覆して、多孔質基板の窒化膜のみを反応性イオンエッチングによって除去した。その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸とアルコールと過酸化水素水との混合液(10:6:50)で攪拌することなく選択エッチングした。205分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0443】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く205分後でも40オングストローム弱程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、Si, N<sub>2</sub>層を除去した後は、ガラス基板上に0.5 μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0444】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例259~実施例272) 実施例42乃至55におけるエッチング液を実施例258で利用したものに入れ、実施例42乃至55と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

(実施例273) 200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板表面にプロトンのイオン注入によって、N型Si層を1ミクロン形成した。H<sup>+</sup>注入量は $5 \times 10^{16}$  (ions/cm<sup>2</sup>)であった。

【0445】この基板を50%のHF溶液中において陽極化成を行った。この時の電流密度は、100mA/cm<sup>2</sup>であった。又、この時の多孔質化速度は、8.4 μm/min.であり、200ミクロンの厚みを持ったP型(100)Si基板全体は、24分で多孔質化された。前述したようにこの陽極化成では、P型(100)Si基板のみが多孔質化されN型Si層には変化がなかった。

【0446】次に、このN型Si層の表面に、表面に5000オングストローム厚の酸化層を形成した第2のSi基板を重ねあわせ、酸素雰囲気中で800℃、0.5時間加熱することにより、両者の基板は、強固に接合された。

【0447】その後、該貼り合わせた基板をバッファード弗酸(HF:4.46%, NH<sub>4</sub>F:36.2%)とエチルアルコールと30%過酸化水素水との混合液(10:6:50)で攪拌することなく選択エッチングした。180分後には、単結晶Si層だけがエッチングされずに残り、単結晶Siをエッチ・ストップの材料として、多孔質Si基板は選択エッチングされ、完全に除去された。

【0448】非多孔質Si単結晶の該エッチング液にたいするエッチング速度は、極めて低く180分後でも40オングストローム弱程度であり、多孔質層のエッチング速度との選択比は十の五乗以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム)は実用上無視できる膜厚減少である。すなわち、200ミクロンの厚みをもった多孔質化されたSi基板は、除去され、SiO<sub>2</sub>層上に1.0μmの厚みを持った単結晶Si層が形成できた。

【0449】透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

(実施例274～実施例288)実施例57乃至71におけるエッチング液を実施例273で使用したものに代え、実施例57乃至71と同様の処理を行った。そうしたところ、いずれの実施例においても絶縁性材料上に極めて結晶欠陥の少ない単結晶Si層が形成できた。

#### 【0450】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の多孔質Siのエッチング液によれば、半導体プロセス上の汚染の危険がなく、多孔質Siを均一に効率よくエッチングすることができる。

【0451】又、本発明のエッチング方法によれば、通常の半導体プロセスに適用でき、かつ、非多孔質Siをエッチングしない化学エッチング液を使用するため、非多孔質Siと同一基体に設けられた多孔質Siを、高精度に、且つ選択的にエッチング除去することができる。

【0452】更に、本発明の半導体基材の作製方法によれば、ガラスに代表される光透過性絶縁物基体をはじめとする絶縁性基体上に結晶性が単結晶ウエハー並に優れたSi結晶層を得るうえで、生産性、均一性、制御性、経済性の面において卓越した方法を提供することができる。

【0453】更に本発明によれば、従来のSOIデバイスの利点を実現し、種々の分野に応用可能な半導体基材の作製方法を提供することができる。

【0454】また、本発明の半導体基材の作製方法によれば、SOI構造の大規模集積回路を作製する際に使用される高価なSOSや、SIMOXの代替足り得る半導体基材の作製方法を提供することができる。

【0455】加えて、本発明の半導体基材の作製方法によれば、元々良質な単結晶Si基板を出発材料として、単結晶層を表面にのみに残して下部のSi基板を化学的に除去して絶縁物層上に移設させるため、多数処理を短時間に行うことが可能となり、その生産性と経済性にも優れる。

【0456】更に、本発明の半導体基材の作製方法によれば、多孔質Siのエッチングにおいて、半導体プロセス上悪影響を及ぼさない化学エッチング液を用いることができ、且つ多孔質Siと非多孔質Siとのエッチング

の選択比を5桁以上もとることができ、制御性、生産性に極めて優れた方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(A)、(B)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図2】(A)、(B)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図3】(A)～(C)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図4】(A)～(C)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図5】(A)、(B)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図6】(A)、(B)は、本発明のエッチング液を用いたエッチング工程を説明するための模式図である。

【図7】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図8】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図9】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図10】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図11】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図12】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図13】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図14】本発明のエッチング液を用いた場合の多孔質Siと非多孔質Siのエッチング特性を示すグラフである。

【図15】本発明のエッチング液を用いて多孔質Siをエッチングする際のエッチングされた多孔質Siの厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図16】本発明のエッチング液を用いて多孔質Siをエッチングする際のエッチングされた多孔質Siの厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図17】本発明のエッチング液を用いて多孔質Siをエッチングする際のエッチングされた多孔質Siの厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図18】本発明のエッチング液を用いて多孔質Siをエッチングする際のエッチングされた多孔質Siの厚

と、時間との関係を示すグラフである。

【図 1 9】本発明のエッチング液を用いて多孔質 S i をエッチングする際のエッチングされた多孔質 S i の厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図 2 0】本発明のエッチング液を用いて多孔質 S i をエッチングする際のエッチングされた多孔質 S i の厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図 2 1】本発明のエッチング液を用いて多孔質 S i をエッチングする際のエッチングされた多孔質 S i の厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図 2 2】本発明のエッチング液を用いて多孔質 S i をエッチングする際のエッチングされた多孔質 S i の厚と、時間との関係を示すグラフである。

【図 2 3】(A) ~ (C) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

【図 2 4】(A) ~ (D) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

【図 2 5】(A) ~ (C) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

【図 2 6】(A) ~ (D) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

【図 2 7】(A) ~ (C) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

【図 2 8】(A) ~ (C) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

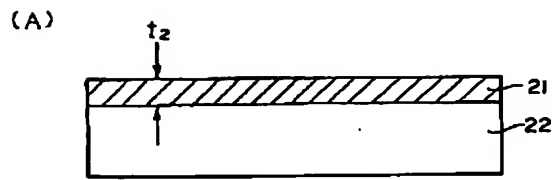
【図 2 9】(A) ~ (D) は、本発明の半導体基材の作製方法の工程を説明するための模式図である。

#### 【符号の説明】

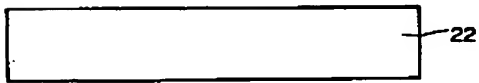
- 2 1 多孔質 S i
- 2 2 単結晶 S i 基板
- 3 1 多孔質 S i
- 3 2 単結晶 S i 基板
- 4 1 多結晶 S i 層
- 4 2 単結晶 S i 基板
- 4 3 多孔質 S i 層
- 5 1 多結晶 S i 層
- 5 2 単結晶 S i 基板
- 5 3 多孔質 S i 層

- 6 1 多孔質 S i 層
- 6 2 単結晶 S i 基板
- 6 3 レジスト
- 7 1 多孔質 S i 基板
- 7 2 薄膜単結晶 S i 層
- 7 3 光透過性基板
- 7 4 S i, N<sub>i</sub> 層
- 8 1 P 型 S i 単結晶基板
- 8 2 N 型単結晶層
- 10 8 3 多孔質 S i 基板
- 8 4 光透過性基板
- 8 5 S i, N<sub>i</sub> 層
- 9 1 P 型 (又は高濃度 N 型) S i 単結晶基板
- 9 2 薄膜単結晶 S i 層
- 9 3 S i 基板
- 9 4 絶縁物層
- 10 1 P 型 (又は高濃度 N 型) S i 単結晶基板
- 10 2 N 型単結晶層
- 10 3 多孔質 S i 基板
- 10 4 S i 基板
- 10 5 絶縁物層
- 11 1 多孔質 S i 基板
- 11 2 薄膜単結晶 S i 層
- 11 3 光透過性基板
- 11 4 酸化層
- 11 5 S i, N<sub>i</sub> 層
- 12 1 多孔質 S i 基板
- 12 2 薄膜単結晶 S i 層
- 12 3 S i 基板
- 30 12 4 絶縁物
- 12 5 酸化層
- 13 1 P 型 S i 単結晶基板
- 13 2 N 型単結晶層
- 13 3 多孔質 S i 基板
- 13 4 S i 基板
- 13 5 絶縁物
- 13 6 酸化層

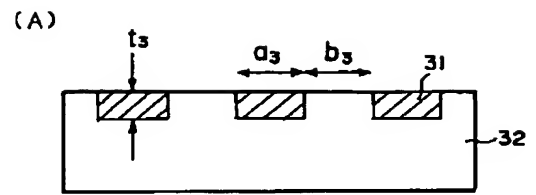
【図 1】



(B)



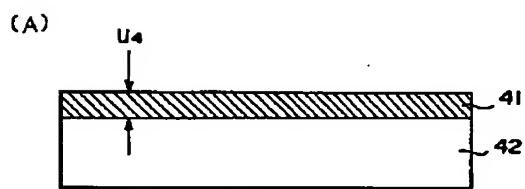
【図 2】



(B)



【図 3】



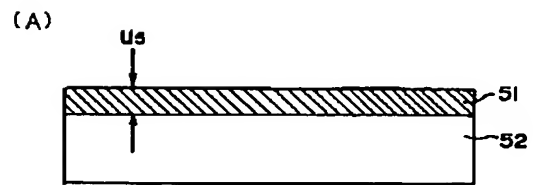
(B)



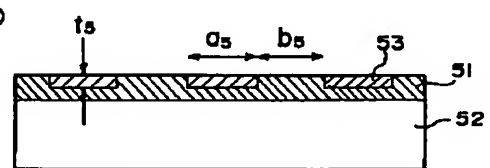
(C)



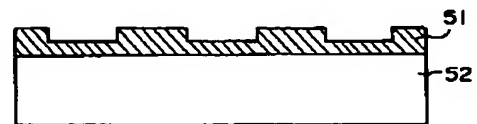
【図 4】



(B)

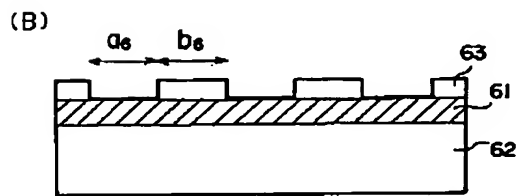
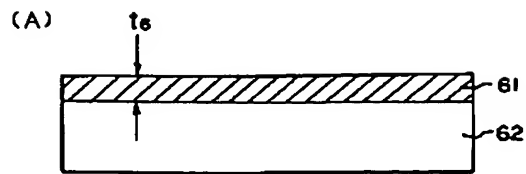


(C)

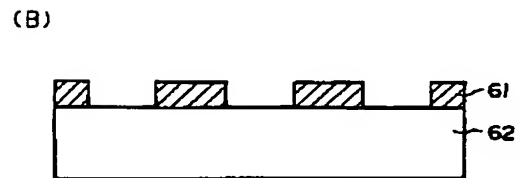
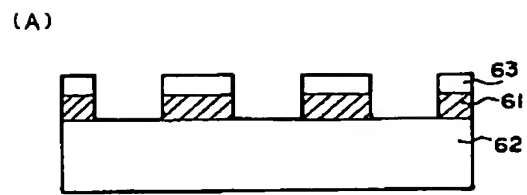




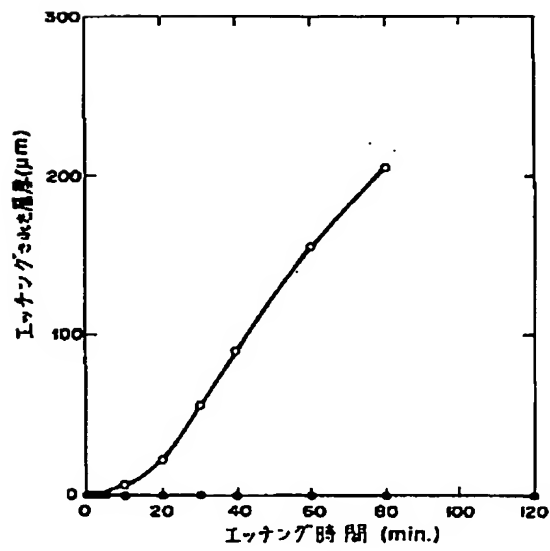
【図5】



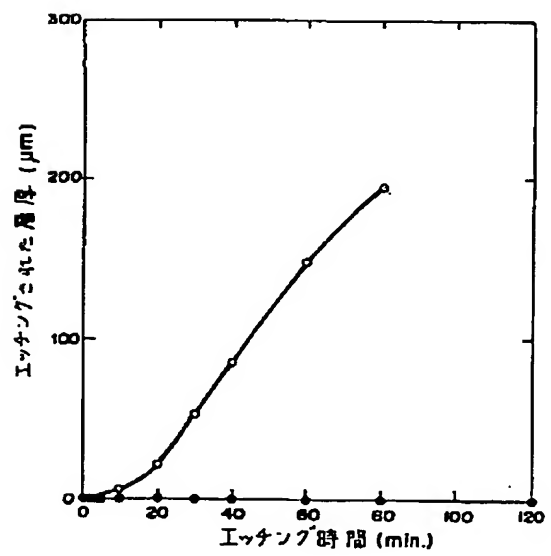
【図6】



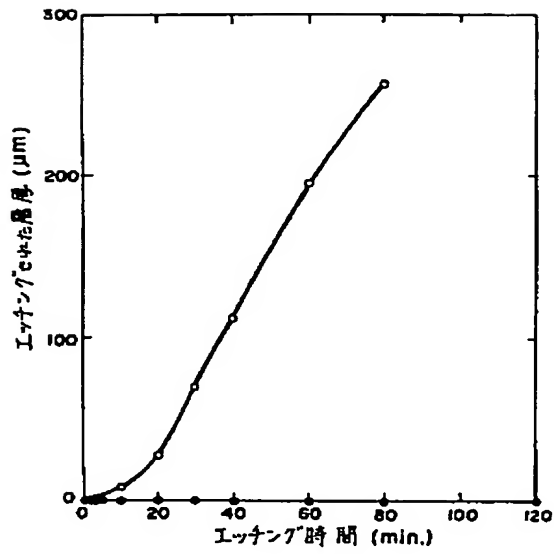
【図7】



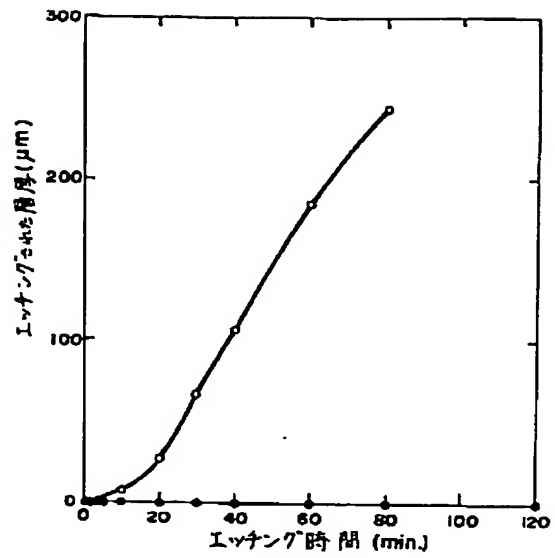
【図8】



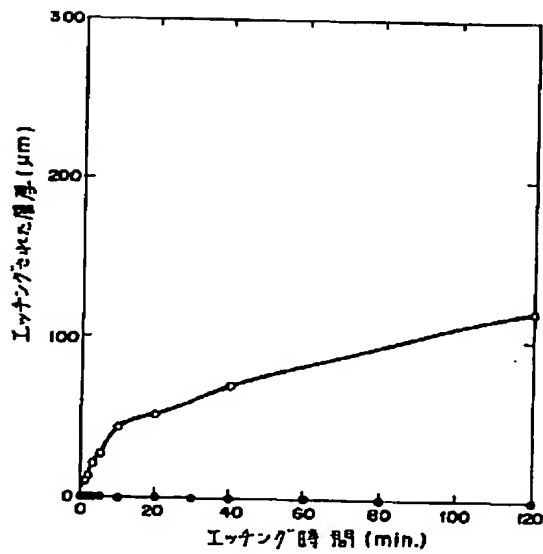
【図9】



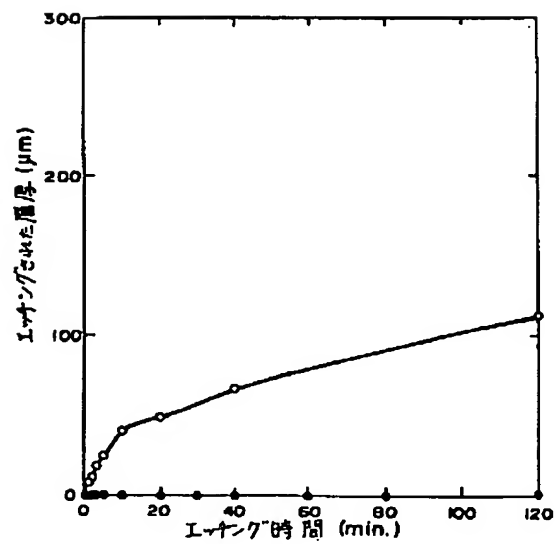
【図10】



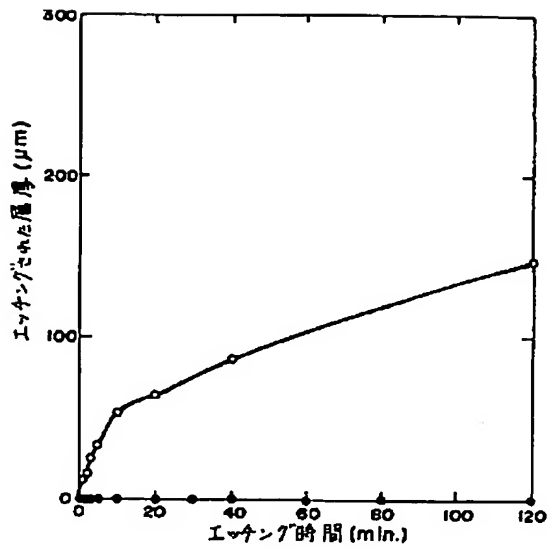
【図11】



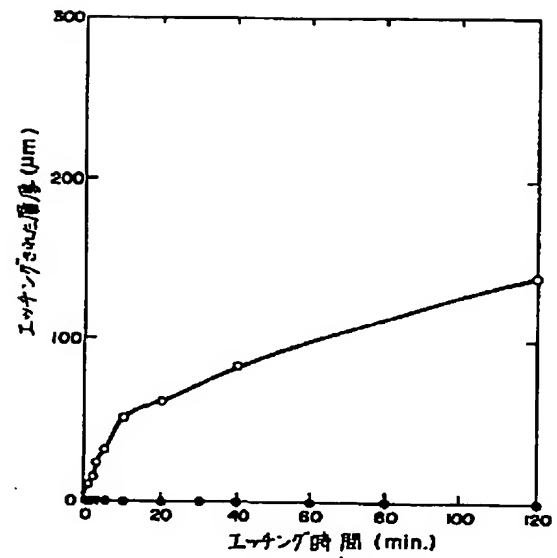
【図12】



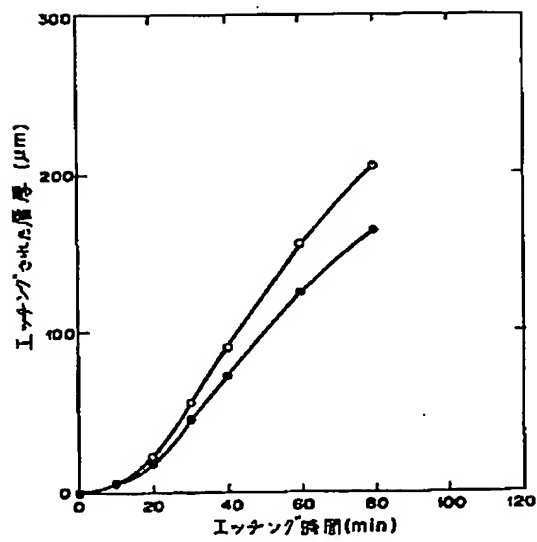
【図13】



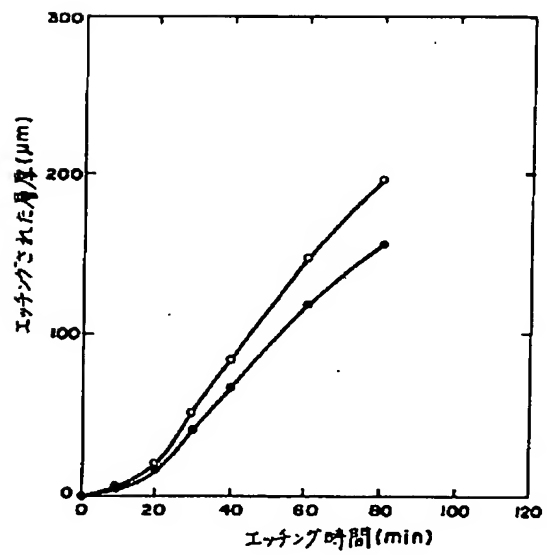
【図14】



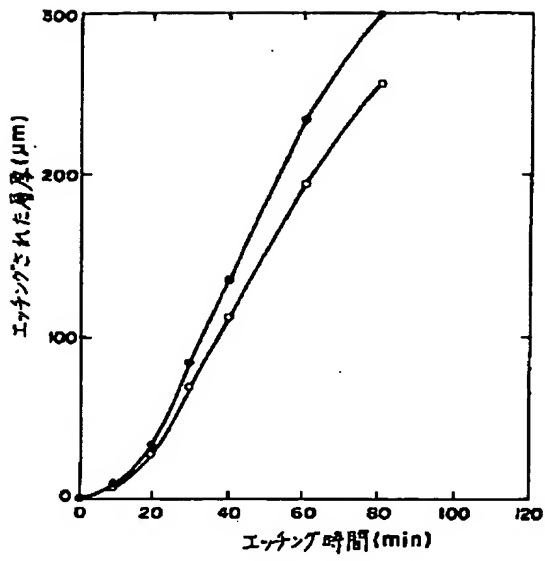
【図15】



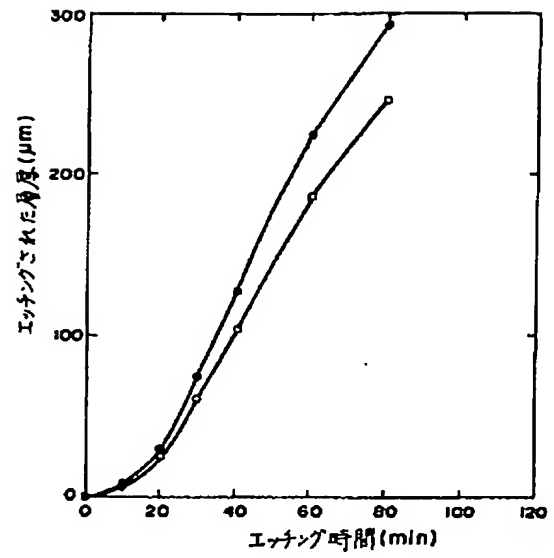
【図16】



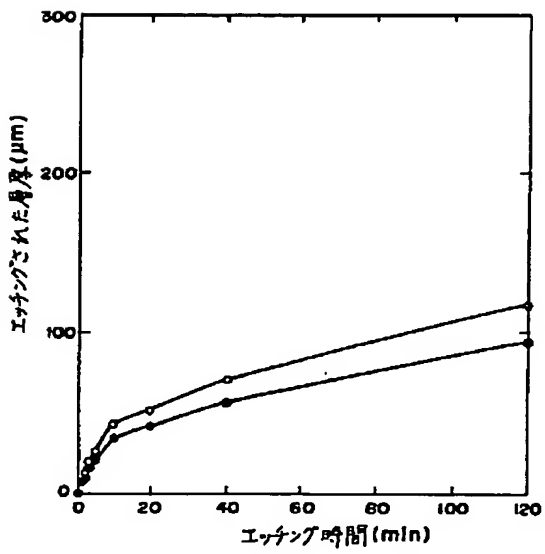
【図17】



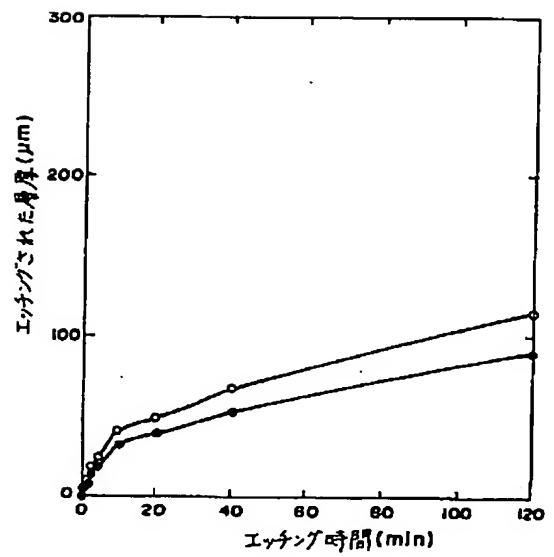
【図18】



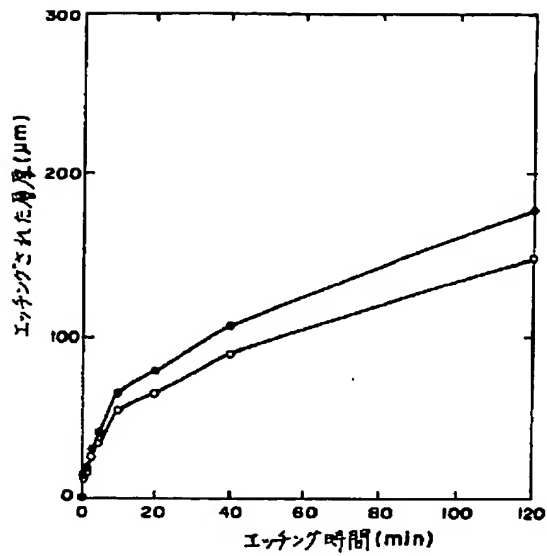
【図19】



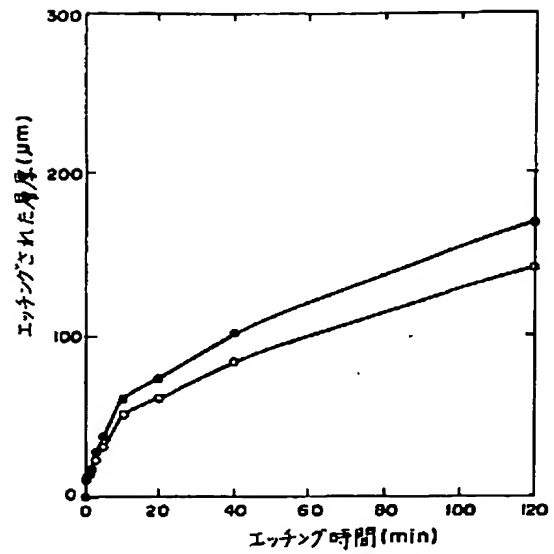
【図20】



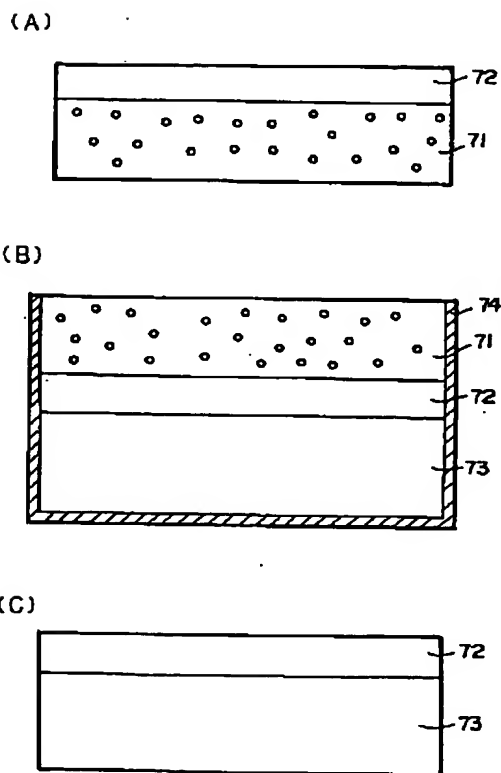
【図21】



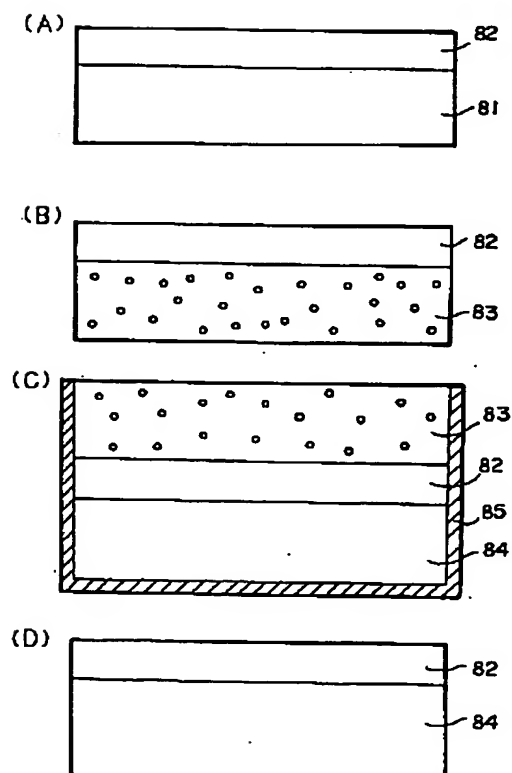
【図22】



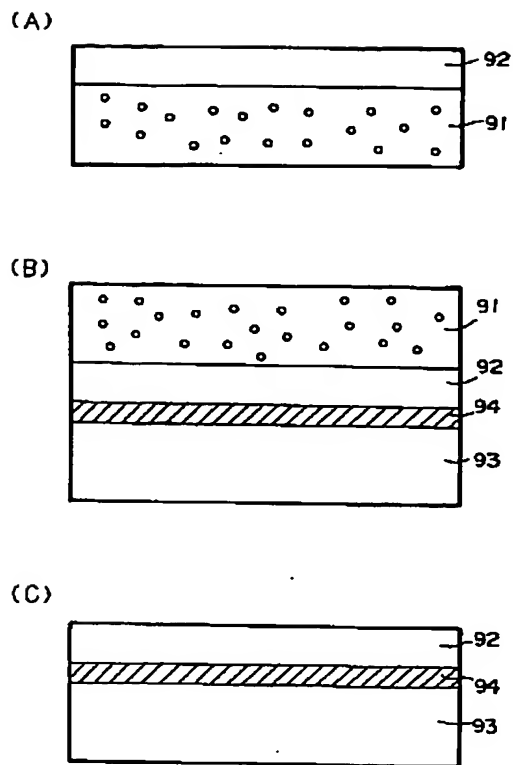
【図23】



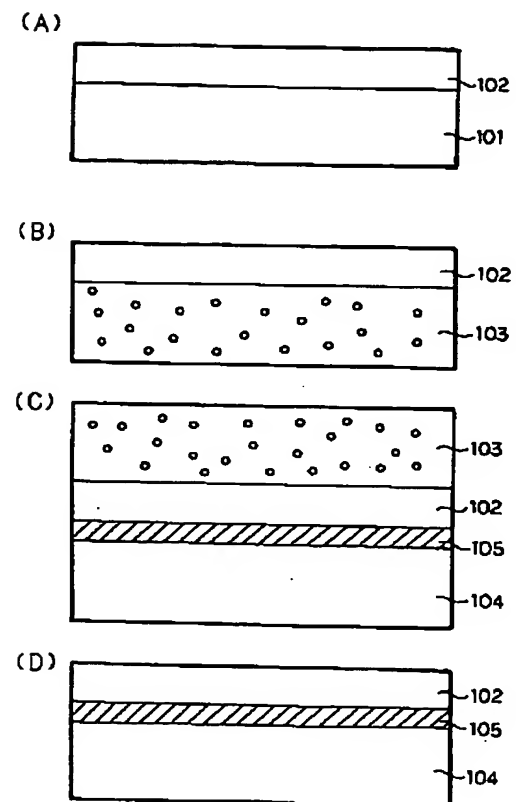
【図24】



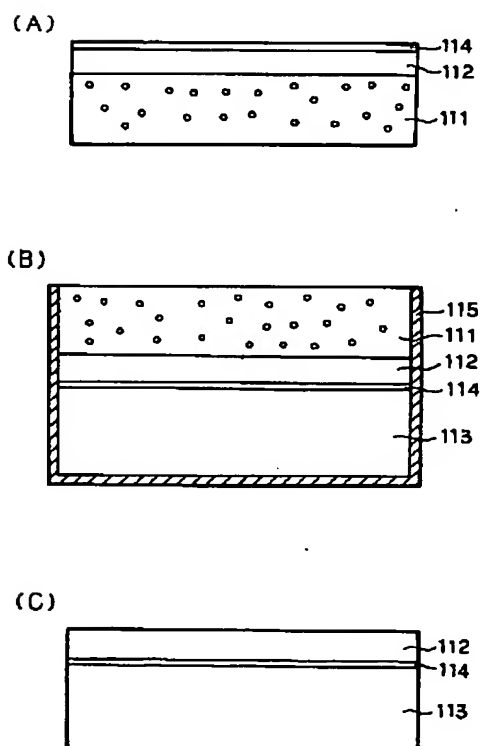
【図25】



【図26】

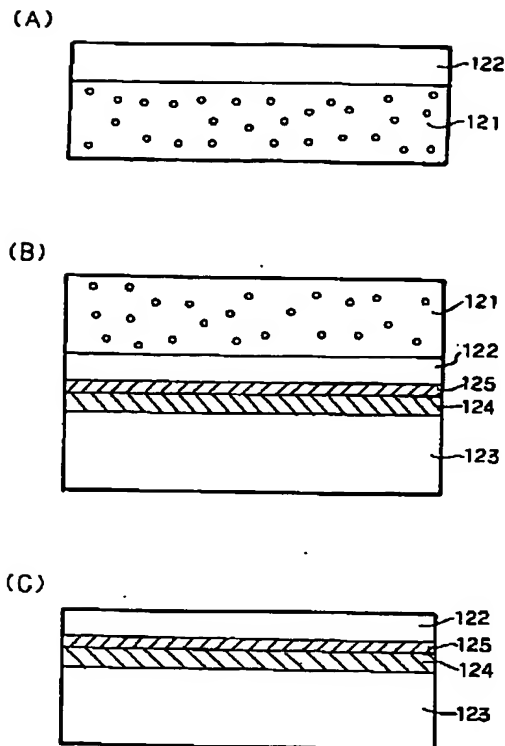


【図27】

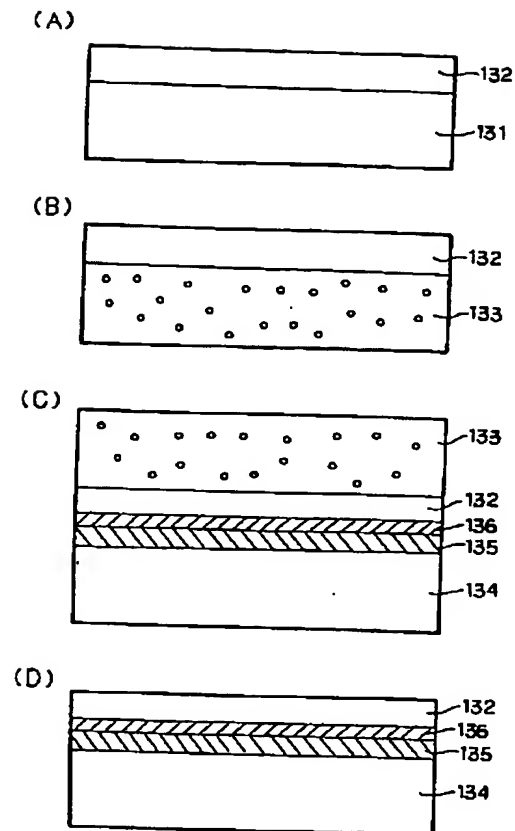




【図28】



【図29】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平3-55602  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55603  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55604  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55605  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55606  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55607  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平3-55608  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55609  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55610  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55611  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55612  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-55613  
 (32) 優先日 平3(1991)2月28日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)